FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

145. BAND

ERSTES HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 145 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Hausding, D., Vielseitig verwendbare analytische Absorptionskolonne. Mit 4 Textabbildungen 1

Kies, H. L., Eine mercurimetrische Bestimmungsmethode von Thioharnstoff. Mit 3 Textabbildungen 5

Klement, R., Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen mittels Ionenaustausches. Mit 1 Textabbildung 9

VeereswaraRao, U., U. Muralikrishna und **G. GopalaRao,** Die Bestimmung von Permanganat neben Dichromat mit Thallium(I)-sulfat. Mit 1 Textabbildung 12

Šljivić, S., I. Burić und **K. Nikolić,** Das Chinolin als Fluorescenzindicator . 16

Bremanis, E., L. Schaible und **K. G. Bergner,** Die gravimetrische Bestimmung von Blei mit disubstituierten Dithiocarbaminaten 18

Freytag, H., Zur Reaktion von Polyvinylchloridpolymeren mit Pyridin . . 24

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

145. BAND

MIT 45 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 145. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Bähr, G., H. Bieling und **K.-H. Thiele,** Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centigrammeinwaagen. 2. Mitteilung. Bestimmung von Arsen in halogenhaltigen Verbindungen; Bestimmung von Antimon 105

Block, W., Eine Mikrodestillationsapparatur zum Fraktionieren kleinster radioaktiver Flüssigkeitsmengen. Mit 1 Textabbildung 424

Bremanis, E., L. Schaible und **K. G. Bergner,** Die gravimetrische Bestimmung von Blei mit disubstituierten Dithiocarbaminaten 18

Castiglioni, A., Papierchromatographie von Saccharin-Dulcinmischungen . 188

Deshmukh, G. S., Alkaline Iodine as an Oxidant for Thallium(I) 249

Deshmukh, G. S., Diphenylcarbazone as an Internal Indicator in Mercurimetric Analysis: The Determination of Cerium by Potassium Thiocyanate 251

Deshmukh, G. S., und **M. G. Bapat,** Determination of Ascorbic Acid by Potassium Iodate 254

Deshmukh, G. S., und **M. K. Joshi,** Iodine Monochloride End Point in the Oxydation of Thiocyanate by Permanganate. Determination of Cerium . 345

Freytag, H., Zur Reaktion von Polyvinylchloridpolymeren mit Pyridin . . . 24

Gopala Rao, G., und **G. Aravamudan,** Estimation of Oxalic Acid by Photochemical Oxidation with Ceric Sulphate 426

Hahn, F. L., Maßanalytische Kaliumbestimmung 97

Hausding, D., Vielseitig verwendbare analytische Absorptionskolonne. Mit 4 Textabbildungen 1

Kies, H. L., Eine mercurimetrische Bestimmungsmethode von Thioharnstoff. Mit 3 Textabbildungen 5

Klement, R., Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen mittels Ionenaustausches. Mit 1 Textabbildung 9

Klement, R., und **H. Sandmann,** Trennung des Galliums, Indiums und Germaniums von anderen Metallen durch Ionenaustausch 325

Lang, W., und **E. Mader,** Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Raumluft. Mit 2 Textabbildungen 179

Medicus, K., Schnellbestimmung der Kieselsäure im Bauxit nach der Perchlorsäuremethode 337

Müller, K., und **K. Täufel,** Bemerkung zur Bestimmung der Glucose in Gegenwart von Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen 98

Mukherjee, A. K., Hydroxyaldimines and Hydroxyketimines as Organic Precipitants 321

Mukherji, A. K., und **A. K. Dey,** Complex Citrates of Metals in organic Analysis. Part II: Separation and Estimation of Silver and Lead in a Mixture . 93

Nielsch, W., und **L. Giefer,** Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Ausführung in salpetersaurer Lösung 347

Oelschläger, W., Bestimmung kleinster Chromgehalte aus salzsaurer Lösung 81

Seite

Portheine, F., und **H. Zimmermann,** Fehlermöglichkeiten der volumetrischen Abmessung bei der Blutalkohol-Bestimmung 241

Purushottam, A., Colorimetric Estimation of Thorium with Quinalizarin. With 3 figures in the text 245

Reiss, R., Über ein neues colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nebeneinander 265

Richter, J., Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Adrenalin und anderen Brenzcatechinabkömmlingen in Arzneifertigwaren. Mit 1 Textabbildung 334

Sant, B. R., Determination of Hydroxylamine. A Ferricyanide-Ceriometric Method 257

v. Schivizhoffen, E., Bestimmung von Phenol in Salicylsäure. Mit 2 Textabbildungen 184

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redoxtitrationen. VII. Zur Stöchiometrie der chemischen Induktion 102

Sitaramachandra Murthy, A., T. P. Sarma und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Yttrium — Its Gravimetric and Colorimetric Estimation with 8-Hydroxyquinoline. With 1 figure in the text 418

Šljivić, S., I. Burić und **K. Nikolić,** Das Chinolin als Fluorescenzindicator . 16

Specker, H., und **H. Hartkamp,** Photometrische Bestimmung von Nickel, Aluminium und Mangan in Rohstählen 260

Strohecker, R., W. Heimann und **F. Matt,** Zur quantitativen Bestimmung der Ascorbinsäure auf papierchromatographischem Weg 401

Suryanarayana Rao, S. V., U. Veereswara Rao und **G. Gopala Rao,** Reaction between Mercuric Chloride and Ascorbic Acid. Estimation of Ascorbic Acid 88

Suseela, B., Oxydation of Thiocyanate by Alkaline Ferricyanide 175

Ulbricht, H., Der Luftauftrieb bei Balkenwaagen mit Schalt- und Neigungsgewichtseinrichtungen. Mit 3 Textabbildungen 161

Veereswara Rao, U., U. Muralikrishna und **G. Gopala Rao,** Die Bestimmung von Permanganat neben Dichromat mit Thallium(I)-sulfat. Mit 1 Textabbildung 12

Wickert, K., und **E. Jaap,** Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes mit Leukindigocarmin und allgemeine Betrachtungen zu den O_2-Bestimmungen 338

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (W. Koglin; G. Hesse und H. Weil; Sowjet-Enzyklopädie; W. Telle und J. Grosser; K. Erb) 26

Gasanalyse (W. Hunsmann; J. J. McMullen und O. J. Stark; G. J. Minkoff und N. V. V. Parthasathi; C. H. Bamford und R. R. Baldwin; L. K. Nash; A. Arneil; G. H. Bush und R. J. Loneragan; T. C. Sutton; J. Janák und K. Tesařík; J. Janák). Mit 1 Textabbildung 28

Qualitative Analyse (P. Blanc und J. Racine; Caron und Raquet; D. J. Cole und D. W. Wilson; H. Weisz; H. Weisz; H. Weisz) 30

Tüpfelcolorimetrie (H. Weisz; H. Weisz) 32

Rhodaninderivate für den Nachweis von Metall-Ionen (A. Mackie und A. L. Misra) 33

Reaktionen mit Natriumrhodizonat in der Tüpfelanalyse (F. Feigl und V. Gentil) 33

Seite

Bestimmung von Wismut, Cadmium, Blei und Indium in Form ihrer Sulfide (I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und R. P. Agarwal) 34
Trennung der zweiwertigen Übergangselemente Mangan bis Zink (K. A. Kraus und G. E. Moore) 34
Bestimmung von Verunreinigungen durch Ionenaustausch (W. A. Brooksbank und G. W. Leddicotte; J. Beukenkamp und W. Rieman III) . . 35
Bestimmung von Metallen durch Ionenaustausch (E. Högfeldt und P. Kierkegaard) 36
Maskierungsmittel für Blei, Wismut und andere Kationen (R. Přibil und Z. Roubal; R. Přibil) 36
Lucigenin als Chemilumineszenzindicator bei Neutralisationstitrationen (R. Pařízek und V. Moučka; L. Erdey; O. Schales; K. Weber; A. A. Ponomarenko, N. A. Makar'jan und A. I. Komlev) 37
Bestimmung von Chrom(III)-salzen, Arseniten, Wasserstoffperoxyd und Hydrazin (F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno; F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno) 38
Genauigkeit der Wägung von Absorptionsröhrchen (J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne) 38
Verdunstungsverluste aus der Preglschen Präzisionswägepipette über Phosphorpentoxyd (H. Scheid; A. Haack und G. Wieser) 39
Modifizierte Wägepipette (M. A. Birch). Mit 1 Textabbildung 39
Halbautomatische Mikrobürette mit Hahn (U. L. Upson). Mit 2 Textabbildungen 39
Spektralanalyse (H. Svejda; J. Gillis und J. Eeckhout; R. G. Keenan und Ch. E. White; R. Ricard; J. K. Hurwitz; F. Pohl und E. Treiber; K. Gleu und R. Schwab; G. E. Heggen und L. W. Strock; W. T. Mathis; C. L. Waring und C. S. Annell) 189
Flammenspektralanalyse (W. Schuhknecht; A. Hegedüs und E. Pungor; F. L. Ashton; E. Ryssing; M. Pinta; M. Servigne und G. de Montgareuil) 193
Ultrarotspektroskopie (R. Suhrmann und H. Luther; I. Kössler; J. M. Hunt und D. S. Turner; G. Duyckaerts; R. Schnurmann und F. ...drick; J.-Ch. Pariaud; D. H. Anderson und N. B. Woodall; U. ...edt und H. Restle; A. Berton) 195
Amperometrische Titrationen (N. Konopik) 198
Polaropotentiometrische Titration (M. Tegze) 199
Stromintensität während einer Deadstop-Titration (H. L. Kies; P. Delahay) 199
Anwendungsgebiet und Mechanismus der Deadstop-Titrationen (L. Csányi und E. Ökrös-Szemes) 199
Anwendung eines neuen elektrometrischen Titrationsverfahrens (D. Jentzsch und R. Mende; P. Delahay) 199
Potentiometrisches Bestimmungsverfahren von Kationen- und Anionenaktivitäten (H. P. Gregor und K. Sollner) 200
Komplexometrische Titrationen (M. Malát, V. Suk und A. Jeníčková; V. Suk, M. Malát und O. Ryba) 201
Klein-Quarzspektrograph (E. Lautenschlager) 268
Aufbau und Wirkungsweise des „Spectranal"-Geräts (B. M. McDuffie) . . 268
Flammenphotometer für die Bestimmung von Natrium und Kalium in biologischen Flüssigkeiten (E. R. Holiday und J. R. K. Preedy) 269
Spektralphotometer mit sofortiger Kathodenstrahlanzeige (R. C. Beitz) . . 269
Spektrophotometrische Analysen von 2- oder 3-Komponentensystemen (R. C. Hirt, F. T. King und R. G. Schmitt) 270
Spektrophotometrische Titrationen von zweiwertigen Kationen mit Komplexon III (J. M. H. Fortuin, P. Karsten und H. L. Kies) 271
Berichtigung nichtlinearer Eichkurven von alkalischer Kaliumchromat- und p-Nitrophenolatlösung (H. Goldenberg) 271
Brikettierungsverfahren zur Herstellung von Präparaten für die Röntgenfluorescenzspektroskopie (I. Adler und J. M. Axelrod) 271
Anwendung der Mikrowellenspektroskopie in der chemischen Analyse (M. T. Sardiña) 271

Seite

Empfindlichkeit von Trübungsmessungen (H. Gerbstädt) 272
Einfache Refraktometerzelle (W. G. Young und J. M. Rule) 272
Vollautomatische massenspektrometrische Analysenverfahren (B. F. Dudenbostel jr. und W. Priestley jr.) 272
Polarographie (C. A. Streuli und W. D. Cooke; C. A. Streuli und W. D. Cooke; C. A. Streuli und W. D. Cooke; G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky). Mit 1 Textabbildung 273
Coulometrie (P. S. Tutundžič; R. Gauguin; W. N. Carson jr.; W. N. Carson jr.; E. N. Wise, P. W. Gilles und Ch. A. Reynolds jr.; V. B. Ehlers und J. W. Sease; C. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman; J. N. Pitts jr., D. D. de Ford, T. W. Martin und E. A. Schmall; D. D. de Ford, J. N. Pitts jr. und C. J. Johns; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman; J. J. Lingane; J. J. Lingane; J. J. Lingane; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; R. L. Kowalkowski, J. H. Kennedy und P. S. Farrington; D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift). Mit 1 Textabbildung. . . . 275
Innere Elektrolyse (A. Ökáč und L. Sommer; L. Sommer) 279
Analyse binärer Flüssigkeitsgemische mittlerer Leitfähigkeit (J. L. Hall, J. A. Gibson jr., F. E. Critchfield, H. O. Phillips und Ch. B. Seibert) . . 280
Hochfrequenztitrationen (O. L. Kapcan und V. A. Tepljakov; R. Hara und P. W. West; G. Schwarzenbach und H. Ackermann; A. E. Martell) . . 281
Papierelektrophorese (M. Macheboeuf; Z. Pučar; W. Grassmann und K. Hannig; O. Bassir; K. Slotta, S. Bril und A. Ballester; Sh. Yasunaga und O. Shimomura; Sh. Yasunaga und O. Shimomura; K. Ramshorn; G. Adjutantis; W. Grassmann, M. Knedel und K. Hannig; A. R. Ghosh; I. Mori). Mit 2 Textabbildungen 281
Papierchromatographie (A. Grüne; E. Schwerdtfeger; G. Zimmermann und K. Nehring; I. Mori; S. N. Tewari; S. N. Tewari; E.W. Berg und R. T. McIntyre; E. R. Reichl und J. E. Löffler; Th. Wieland und E. Fischer; R. Kuhn, G. Pfleiderer und W. Schulz). Mit 2 Textabbildungen 286
Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen nach der chromathermographischen Methode (N. M. Turkeltaub, V. P. Švarcman, T. V. Georgievskaja, O. V. Zolotareva und A. I. Karymova) 288
Theorie der Verwaschung von Banden bei der chromathermographischen und thermischen Trennung (A. A. Žuchovickij, N. M. Turkeltaub, E. V. Vagin und V. P. Švarcman; A. A. Žuchovickij und N. M. Turkeltaub) 289
Messungen über den Einfluß der Verdünnung auf den p_H-Wert (R. G. Bates) 289
Einfaches Chinhydron-p_H-Meter (I. Levin) 289
Redoxpotentialbestimmung und Messung des p_H-Wertes (C. Kalauch) . . . 290
Entfernung des Phosphat-Ions durch Ionenaustausch in der qualitativen Analyse (R. B. Hahn, Ch. Backer und R. Backer; R. Klement; R. Klement und R. Dmytruk; O. Samuelson und K. Schramm) 290
Struktur und Verhalten der organischen analytischen Reagenzien (R. G. Charles und H. Freiser; H. Freiser; R. G. Charles und H. Freiser) . . . 290
Organische Mitfällungsmittel (Kollektoren) (V. I. Kuznecov) 290
Einfluß analytisch-aktiver Gruppen auf die Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen (L. M. Kulberg und N. I. Davydova) 292
Vierwertiges Uran als Reduktionsmittel in der Maßanalyse (R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West) 293
Grundlagen und Bedeutung der Säure-Basentitrationen in nichtwäßrigen Lösungen (J. S. Fritz) 293
Anwendung der Ultraviolettabsorption zur Endpunktsbestimmung in der Cerimetrie (K. P. Smoljarov) 293
Verwendung von Perchlorsäure in der analytischen Chemie (E. Kahane) . . 294
Titration von Permanganat mit Formiat (I. M. Issa und R. M. Issa; H. Stamm) 294
Theorie der photoelektrischen Komplexbildungstitrationen unter Verwendung von Metallindicatoren (A. Ringbom und E. Vänninen; A. Ringbom und F. Sundman) 294

Seite

Photometrische Bestimmung von Ammoniumacetat mit empfindlichem Schiffschem Reagens (S. N. Bhattacharya und A. Ghose; W. G. Tobie; S. N. Bhattacharya und A. Ghose) 295
Universalindicatorpapier (F. Čůta und K. Kámen) 296

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Deuterium (G. R. Clarke, W. H. Denton und P. Reynolds; J. Gaunt) . . . 40
Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd (E. C. Hurdis und H. Romeyn jr.) 41
Kupfer (J. Michal und J. Zýka; J. Michal und J. Zýka; M. Bobtelsky und B. Graus; M. Jean; A. Jewsbury; J. M. Chilton; J. M. Chilton; A. Weiss und S. Fallab) 41
Silber (K. L. Cheng; L. Erdey, G. Rády und V. Fleps) 43
Gold (J. Doležal und P. Beran; J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; P. Beran, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; A. E. Harvey jr. und J. H. Yoe) 44
Magnesium (R. A. McAllister; R. W. Martin; R. Miquel) 45
Zink (B. L. Vallee; R. M. Rush und J. H. Yoe; J. H. Yoe und R. M. Rush) 46
Cadmium (J. Kinnunen und B. Wennerstrand; J. Kinnunen und B. Wennerstrand; H. Flaschka; V. I. Kumov) 48
Quecksilber (A. Jílek und J. Brandštetr; E. Sthatis; J. Plank; D. R. Idler; M. N. Das; G. E. Markle und D. F. Boltz; A. E. Ballard, D. W. Stewart, W. O. Kamm und C. W. Zuehlke; A. E. Ballard und C. W. D. Thornton; C. W. Zuehlke und A. E. Ballard) 49
Bor (S. Z. Haider; S. Z. Haider; E. A. Johnson und M. J. Toogood; K. Scharrer und R. Gottschall; K. Scharrer und H. Kuhn; L. Silverman und K. Trego; L. V. McCarty, G. C. Smith und R. S. McDonald) . . . 52
Indium (M. Bulovová; V. Patrovský; V. Šedivec und V. Vašák; K. E. Klejner und L. V. Markova) 55
Thallium (J. R. A. Anderson; F. Feigl, V. Gentil und D. Goldstein; C. Mahr und H. Klamberg; C. Mahr und H. Ohle) 56
Bestimmung von Diamant neben anderen Formen des Kohlenstoffs (F. S. Phinney) 58
Silicium (Je. N. Jegorowa; H. R. Shell; M. Armand und J. Berthoux; Glasgow Absorptiometric Panel; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; J. Čelechovský; M. Armand und J. Berthoux) 58
Potentiometrische Bleibestimmung (I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim) 61
Titan (Gy. Almássy; S. I. Sinjakova; W. W. Brandt und A. E. Preiser; Gy. Almássy und Z. Nagy) 62
Bestimmung von Monochloramin (J. Kleinberg, M. Tecotzky und L. F. Audrieth) 63
Hydrazin (J. P. Riley; L. M. Kulberg und A. L. Čerkesov; W. Pugh und W. K. Heyns; J. E. de Vries und E. St. Clair Gantz) 63
Bestimmung von Stickstoffmonoxyd und Distickstoffoxyd (E. L. Saier und A. Pozefsky; H. Kienitz) 65
Analyse von Gemischen aus weißem Phosphor, Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid (R. A. Keeler, C. J. Anderson und D. Satriana) . . 65
Spektralphotometrische Bestimmung von Natriumhypophosphit (A. P. Scanzillo) 66
Jodometrische Bestimmung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure nebeneinander (R. T. Jones und E. H. Swift) 66
Indirekte flammenphotometrische Phosphatbestimmung (W. A. Dippel, C. E. Bricker und N. H. Furman) 67
Antimon (F. V. Zajkovskij; D. N. Finkelštejn und G. N. Krjučkova; A. Elkind, K. H. Gayer und D. F. Boltz; W. Nielsch und G. Böltz; W. Nielsch und G. Böltz; M. Jean; H. Gotô und Y. Kakita; M. Jean) 67

Seite

Wismut (A. Pass und A. M. Ward; T. S. Burkhalter und J. F. Solarek; A. L. Underwood; Ch. Merritt jr., H. M. Hershenson und L. B. Rogers; B. Mellon) 69
Coulometrische Titration von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Jod (K. Rowley und E. H. Swift; P. S. Tutundžić und S. Mladenović; D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift; W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift) 70
Bestimmungsmethoden von Thiosulfat neben Nitrit und Sulfid (R. H. Pierson) 71
Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Gasen (A. W. Fletcher; P. F. Corbett) 72
Chrom (K. V. Troickij; Gy. Almássy und E. Kovács; V. I. Kuznecov) . . 72
Trennung von Chrom, Mangan, Eisen und Nickel durch Ionenaustauscher (D. I. Rjabčikov und V. F. Osipova) 74
Uran (C. J. Rodden; H. H. Paige, A. E. Taylor und R. B. Schneider; W. G. Leigthon und G. S. Forbes) 74
Mangan (V. I. Kuznecov und L. M. Budanova; R. Přibil und J. Vulterin; R. Přibil und Horáček; R. Přibil und E. Hornychová; G. Schwarzenbach und H. Ackermann; R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek; M. D. Cooper) 75
Isolierung des künstlich aus Molybdän oder Uran hergestellten Technetiums (S. Tribalat und J. Beydon; S. Tribalat) 75
Nickel (A. S. Kozlov; V. N. Tolmačev und L. A. Korobka) 77
Cyanoferrate (M. Kohn; M. Kohn; M. Kohn; E. Müller und O. Diefenthäler; M. Kohn) 78
Erdalkalimetalle (Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker; R. A. Chalmers; R. D. Bond und B. M. Tucker; A. G. Knight; R. E. Collier; C. Wadelin und M. G. Mellon; B. Breyer und J. McPhillips; E. H. Tyner; N. Gammon und R. B. Forbes; E. B. R. Prideaux und A. T. Ward; R. B. Fischer und T. B. Rhinehammer; H. Ballczo und G. Doppler; L. Gordon, C. C. Reimer und B. P. Burtt; H. Doerner und W. Hoskins; A. Hegedüs, T. Millner und E. Pungor; D. N. Campbell und Ch. T. Kenner; M. Lerner und W. Rieman III; W. Rieman III und S. Lindenbaum; R. Bovy und G. Duyckaerts) 201
Papierchromatographischer Scandiumnachweis (O. H. Johnson und H. H. Krause) 206
Bestimmung von Yttrium (C. Duval) 206
Gallium (O. W. Rollins und C. K. Deischer; L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht) 206
Seltene Erden (G. Beck; A. I. Popov und W. W. Wendlandt; W. W. Meinke und R. E. Anderson; W. W. Meinke und R. E. Anderson; J. Lories und D. Carminati; E. C. Freiling und L. R. Bunney; T. Rigg; A. Malaguti; G. Krjuger und R. R. Švangiradze) 207
Zinn (J. R. A. Anderson und J. L. Garnett; E. Růžička; E. Růžička; C. J. van Nieuwenburg und J. W. L. van Ligten; E. de Barry Barnett; W. H. Jackson; M. Farnsworth und J. Pekola; H. Teicher und L. Gordon; H. Gotô und Y. Kakita; J. B. Newell, J. B. Ficlen und L. S. Maxfield; L. Gordon, H. Teicher und B. P. Burtt; I. M. Kolthoff). Mit 1 Textabbildung . . . 210
Thorium (G. R. Tilton, L. T. Aldrich und M. G. Inghram; P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly; Ch. V. Banks und C. H. Byrd; V. Suk, M. Malát und O. Ryba; Z. Vodák und O. Leminger; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; J. S. Fritz und J. J. Ford; H. V. Malmstadt und E. C. Gohrbrandt; J. S. Fritz und J. J. Ford; Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker; M. M. Tillu und V. T. Athavale; H. L. Kall und L. Gordon; R. E. Ewing und Ch. V. Banks) 214
Bestimmung von Hydrazin, Isonicotinsäurehydrazid und Hydroxylamin (J. Vulterin und J. Zýka) 217
Hydroxylamin (O. A. Guagnini und E. E. Vonesch; O. A. Guagnini und E. E. Vonesch; W. Prodinger und O. Svoboda; R. Berg und E. Becker) 217
Nitrit, Nitrat (P. Woodward; R. Suárez-Acosta; F. Burriel-Martí und R. Suárez-Acosta; W. E. Dickinson; J. M. Pappenhagen und M. G. Mellon) 219

Seite

Vanadium (N. A. Tananaev und G. A. Pantschenko; Gy. Almássy und Z. Nagy; I. M. Kolthoff und P. T. Toren; J. J. Lingane und L. Meites) . 220

Selenbestimmung mit Kaliumpermanganat (I. M. Issa, S. A. Eid und R. M. Issa) 221

Tellur (I. M. Issa und S. A. Awad; R. A. Johnson; R. A. Johnson, F. P. Kwan und D. Westlake; L. W. Scott und G. W. Leonard jr.) 221

Molybdän (E. R. Riegel und R. D. Schwartz; F. Will III und J. H. Yoe; C. E. Crouthamel und C. E. Johnson; G. E. Markle und D. F. Boltz; E. P. Parry und M. G. Yakubik; F. Will III und J. H. Yoe; A. Lacourt, Gh. Sommereyns, A. Stadler-Denis und G. Wantier; I. R. Ellis und R. V. Olson; B. S. Evans) 223

Trennung und Bestimmung von Wolfram und Molybdän (A. de Sousa; A. de Sousa) 226

Trennung von Molybdän und Rhenium (D. I. Rjabčikov und A. I. Lazarev) 226

Halogene (M. L. Masten und K. G. Stone; G. Laustriat, Y. Volmar und M. Hasselmann; J. Hernández-Cañavate; J. Bognár und J. Veresköi; L. Erdey und É. Bányai; E. Votoček; J. Ungar; J. Ungar; F. E. Clarke; E. G. Hill; Thiel, Schulz und Koch; S. Samson; J. Bognár und J. Veresköi; R. Belcher und R. Goulden; R. Grangaud; J. Grodsky; K. Avaliani; G. Hunter und A. A. Goldspink; G. T. Kokotailo und G. F. Damon; G. Manelli und M. L. Rossi; K. Cruse; K. G. Stone; I. M. Kolthoff; I. M. Kolthoff und J. Jordan; I. M. Kolthoff und J. Jordan; L. Szekeres; B. Rogina und M. Dubravčić; E. Kahane und M. Kahane; F. Martin; Y. Servigne; G. P. Haight jr.; D. C. Eagles; L. Szekeres; H. Ditz; M. A. Smith und B. R. Willeford jr.) 227

Eisen (R. E. Collier und D. J. Fricker; G. Mannelli und R. Biffoli; A. K. Majumdar und B. Sen; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla; Y. Yoshino; K. Helrich und W. Rieman III; H. Teicher und L. Gordon; H. Teicher und L. Gordon) 237

Kobalt (W. M. Wise und W. W. Brandt; Witt und Kaufmann; K. W. Ellis und N. A. Gibson) 240

Tritiumbestimmung (Viallard, Corval, Dreyfus-Alain, Grenon und Herrmann; J. W. Knowlton und F. D. Rossini). Mit 2 Textabbildungen 297

Kobalt (G. S. Goldberg; M. Fujimoto; B. Sansoni; R. Přibil) 298

Platinmetalle (F. E. Beamish und W. A. E. McBryde; R. H. Atkinson; R. A. McAllister; G. H. Ayres und E. W. Berg; G. H. Ayres und E. W. Berg; W. M. MacNevin und W. B. Crummett; R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell; I. Hoffman, J. E. Schweitzer, D. E. Ryan und F. E. Beamish; R. Gilchrist und E. Wilchers; G. H. Ayres und Ch. M. Maddin; G. H. Ayres und Q. Quick; A. D. Maynes und W. A. E. McBryde; J. H. Yoe und J. J. Kirkland; J. J. Kirkland und J. H. Yoe; J. J. Kirkland und J. H. Yoe; J. J. Kirkland und J. H. Yoe) 299

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Halbmikrosystem für qualitative und quantitative Elementaranalysen (E. H. Swift und C. Niemann) 349

Schliffverbindungen aus Teflon (Polytetrafluoräthylen) (W. Kirsten) . . . 350

Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen (M. Corval und R. Viallard; H. ter Meulen; R. Viallard) 350

Kohlenstoff, Wasserstoff (F. R. Cropper; E. E. Archer; D. D. van Slyke und J. Folch) 350

Verbrennung im Einschlußrohr zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (W. Kirsten; W. Kirsten). Mit 1 Textabbildung . . 352

Seite

Stickstoff (M. Honma und C. L. Smith; J. A. Kuck und P. L. Altieri; R. B. Bradstreet; Ph. McCutchan und W. F. Roth; F. Y. Scandrett; K. Dvořák; W. Zimmermann; F. R. Cropper, R. H. Reed und R. Rothwell) Mit 3 Textabbildungen 352

Sauerstoff (W. Schöninger; W. Kirsten; W. H. Jones; M. Schütze; J. Unterzaucher; J. Holowchak und G. E. C. Wear; J. J. Naugthon und M. M. Frodyma; R. D. Hinkel und R. Raymond; M. Dundy und E. Stehr; V. A. Campanile, J. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi und F. R. Brooks, I. J. Oita und H. S. Conway; P. J. Elving, V. A. Aluise und Mitarb.) 355

Schwefel (M. Večeřa; F. Zinnecke; B. Warsowsky, T. E. Shook und E. J. Schantz; P. N. Fedoseev und R. M. Lagošnaja; P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko; J. A. Kuck und E. C. Grim; E. W. D. Huffman; R. Belcher und C. Spooner; G. L. Stragand und H. W. Safford; F. Zinnecke; M. O. Koršun und N. S. Ševeleva; J. A. Kuck, P. Altieri und A. Towne) 357

Bestimmung von Schwefel und Barium in organischen Bariumsulfonaten (F. E. Brauns, J. R. Hlava und H. Seiler; R. Wickbold; R. Klement) . 359

Schwefel und Halogene (P. Gouverneur und H. van Dijk; Th. T. White, C. J. Penther, Ph. C. Tait und F. R. Brooks; E. D. Peters, G. C. Rounds und E. J. Agazzi; W. Schöninger; W. Zimmermann) 359

Halogene (L. M. Ligett; F. L. Benton und W. H. Hamill; B. Pecherer, C. M. Gambrill und G. W. Wilcox; I. Simonyi, G. Tokár und Gy. Gál; J. Hald; R. Wickbold; R. Wickbold; D. Monnier und Mitarb.; R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark und A. M. G. MacDonald; R. Belcher und J. C. Tatlow; R. Belcher, A. M. G. MacDonald und A. J. Nutten; F. Vieböck; R. Belcher; R. Belcher und Mitarb.; J. Northrop; J. A. Kuck, M. Daugherty und D. K. Batdorf) 361

Mikrobestimmung von Arsen in organischen Verbindungen (R. Lévy; R. Lévy) 364

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Apparat zur nassen Veraschung von organischem Material (P. O. Bethge). Mit 1 Textabbildung 305

Identifizierung organischer Substanzen mit Hilfe der funktionellen Gruppen (S. Veibel) 306

Polarographische Bestimmung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen organischer Substanzen (C. Ricciuti, C. O. Willits, H. B. Knight und D. Swern; C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight und D. Swern; W. R. Lewis und F. W. Quackenbush) 306

Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen (I. B. Johns und E. J. Seiferle; A. F. Colson; M. N. Das; S. R. Palit; V. W. Reid und J. D. Beddard). Mit 1 Textabbildung 307

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur (M. E. Schulz und G. Sydow; H. Vogel) 109

Organoleptische Prüfung von Lebensmitteln (E. Vollhase) 110

Untersuchung von Lebensmitteln an Ort und Stelle (H. Truttwin) 111

Zerstörung der organischen Substanz von Lebensmitteln in einer Bombe vor der quantitativen Bleibestimmung (D. A. Elvidge und D. G. Garratt) . 111

Bestimmung von Blei in Lebensmitteln (Analytical Methods Comittee; H. C. Lockwood; Analytical Methods Committee; E. S. Wilkins, C. E. Willowby, E. O. Kraemer und F. L. Smith) 112

Bestimmung von Zinn in Konserven (D. Dickinson und R. Holt; D. Dickinson) 113

Seite

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Lebensmitteln (H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer; H. Leopold; H. Lundin, J. Ellburg und H. Riehm) 114

Papierchromatographischer Nachweis wasserlöslicher, organischer Säuren in Lebensmitteln (E. Becker) 114

Empfindlicher Nachweis von Benzoylperoxyd in Nahrungsmitteln (G. Bionda) 115

Nachweis von Konservierungsmittel in Nahrungsmitteln (D. A. A. Mossel) 115

Polarographische Saccharinbestimmung in Nahrungsmitteln (D. E. Pratt und J. J. Powers) 116

Vergleichende Untersuchungen an diätetischen Lebensmitteln (H. Hadorn; H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Hadorn und T..v. Fellenberg) 116

Bestimmung von Diacetyl in Nahrungs- und Genußmitteln (D. T. Englis, E. J. Fisch und Sh. L. Bash; E. M. Byer; E. C. Hill, F. W. Wenzel und A. Barreto) 117

Bestimmung der freien Galacturonsäure in Citrusfrüchten und Citrusprodukten (V. V. Almendinger, C. A. Dillman und G. Beisel; P. A. Mills . 118

Untersuchung von Citrussäften (R. H. Morgan; J. Stern; C. L. Hinton und Macara) 119

Bestimmung des Albumin-Aminostickstoffs in Fruchtsäften, Fruchtsirupen und Kräuterweinen (S. N. Mitra und S. C. Roy; S. N. Mitra) 119

Bestimmung des p_H-Wertes und des Pufferungsvermögens in Flüssigkeiten wie Wein (N. Roussopoulos und M. A. Demolon) 119

Densimetrische Bestimmung der Alkoholgrade im Wein (P. Jaulmes; P. Jaulmes und R. Marignan) 120

Bestimmung der flüchtigen Ester in Weinen, Weinbränden usw. (K. Hennig) 120

Bestimmung eines Vanillinzusatzes in Dessertweinen (H. Grohmann und F. H. Mühlberger; K. G. Bergner und H. Sperlich) 121

Colorimetrische Methode zur Kupferbestimmung in Weinen mit 2,2′-Dichinolyl (E. Peynaud; J. Hoste; R. J. Guest) 121

Colorimetrische Bestimmung von Äthylendiamintetraacetat in Wein (G. Sèris; A. Darbey) 122

Refraktometrische Schnellbestimmungsmethode von Äthanol in Tinkturen usw. (R. Fischer und F. Kolmayr; L. Kofler und A. Kofler; R. Fischer und G. Kocher; R. Fischer; R. Opfer-Schaum). 122

Bestimmung von Acetaldehyd in Spirituosen (P. Jaulmes und J. C. Dieuzède; P. Jaulmes und Espezel; E. Peynaud und Maurie; J. Riebéreau-Gayon und E. Peynaud) 123

Bestimmung der Acetale neben freien Aldehyden in Spirituosen (G. Haeseler und J. Vogl) 123

Schnellbestimmung der chemischen Reinheit von Wasser (J. Lafon) 124

Quantitative Bestimmung von organisch gebundenem Brom in Bier und Milch (A. M. Piette; G. Denigès und L. Chelle; G. Eeckhout; D. Florentin und Munch) 124

Spektrophotometrische Bestimmung der Hopfenbitterstoffe Humulon (Cohumulon) und Lupulon (G. Alderton, G. D. Bailey, J. C. Lewis und F. Stitt) 125

Bestimmung des Kaliumgehaltes verschiedener Essigsorten (J. Eisenbrand; W. Schuhknecht) 125

Bestimmung der A- und B-Zahl von Fettsäuren (E. Helberg) 126

Cruciferenöle in Speiseölen (H. P. Kaufmann und H. Fiedler; H. Hadorn, R. Jungkunz und K. W. Biefer; H. Hadorn und R. Jungkunz; H. P. Kaufmann und H. Fiedler; K. Bucher) 126

Nachweis der Verfälschung von Butterfett (A. Holasek und M. G. Ibrahim) 127

Nachweis eines Margarinezusatzes zur Butter (J. Prien, J. Desirant und B. Lefèbvre) 127

Bestimmung von Solanin in Kartoffeln (D. H. Dabbs und R. J. Hilton; M. J. Wolf und B. M. Duggar) 128

Nachweis und Bestimmung von anorganischem Phosphat in Weizenprodukten (J. Pomeranz) 129

Bestimmung der Stärke in Getreideprodukten (V. E. Munsey; E. F. Steagall) 129

Seite

Quantitative Bestimmung von Albuminen und Globulinen in Weizenmehl (J. W. Pence, N. E. Weinstein und D. K. Mecham; J. R. Spies und D. C. Chambers; D. K. Mecham und H. S. Olcott; M. J. Blish und R. M. Sandstedt) 130
Bestimmung von Wasser und Asche im Mehl (C. Duval) 131
Nachweis der Lipaseaktivität in bestimmten Getreideerzeugnissen (J. B. Hutchinson und H. F. Martin; W. H. Templeton und B. R. Carpenter) 131
Nachweis von Nagetierhaaren und Insektenteilen in Haferprodukten (H. V. Hart und A. M. Heighton) 131
Bestimmung von Natriumchlorid und Asche in Brot (J. Terrier; J. Terrier) 132
UV-spektrophotometrische Qualitätsbestimmung von Mineralöl in Brot (M. A. Cookson, J. B. M. Coppock und R. Schnurmann; M. A. Cookson und J. B. M. Coppock) 133
Colorimetrische Bestimmung von Zucker in Backwaren und Bonbons (W. Utermark und M. Stachowiak) 133
Bestimmung des Wassergehaltes in Mahlprodukten (J. Pomeranz und C. Lindner) 134
Bestimmung von d-Glucose in Stärkesirupen (R. L. Whistler, L. Hough und J. W. Hylin; K. Sichert und B. Bleyer) 134
Bestimmung der „Reinheit" von Stärkesirupen und deren Gehalt an einzelnen Zuckerarten (R. Illies) 134
Bestimmung der verschiedenen Zucker in Honig (J. W. White und J. Maher; C. R. Marshall und A. G. Norman; T. von Fellenberg und J. Ruffy; R. E. Lothrop und R. L. Holmes; C. D. Hurd, D. T. Englis, W. A. Bonner und M. A. Rogers) 135
Elektrophotometrische Halbmikromethode zur quantitativen Diastasebestimmung im Bienenhonig (H. Gontarski) 136
Bestimmung von Pektinen, Tylosen und Alginaten in Marmeladen (J. Koch und G. Bretthauer) 137
Bestimmung der Konzentration der Gesamtelektrolyte in Zuckerprodukten durch Kationenaustausch (J. Pomeranz und C. Lindner) 137
Bestimmung von Jod in Milch (W. T. Binnerts) 137
Bestimmung von Ammoniakstickstoff in Käse (E. Bernhard; H. Kluge; O. Folin) 138
Nachweis von Konservierungsmitteln in Schmelzkäse (R. Jarczynski und F. Kiermeier) 138
Nachweis der bei beginnender Zersetzung des Fleisches auftretenden Aromastoffe Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butylenglykol (W. Kromrey und C. Giebel; M. Hooreman) 139
Bestimmung von Pyrophosphat in Wurst (G. Ender; W. Dewald und H. Schmidt) 140
Bestimmung der Alterung des Fisches (H. Truttwin) 140
Bestimmung des Fettgehaltes im ganzen unausgenommenen Hering (C. H. Brandes und R. Dietrich; C. H. Brandes und R. Dietrich) 140
Nachweis von Sulfit (L. Blanchard; L. Blanchard und J. Pantaleon) . . . 141
Fettbestimmung in kochfertigen Cremesuppen (Food Manufactures Federation) 142

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (R. Lüde) 142
Wasseruntersuchung (G. V. Alexander, R. E. Nusbaum und N. S. McDonald; M. Fred, N. H. Nachtrieb und F. S. Tomkins; E. Möhlau; C. W. Naumann; M. Kobrová; N. Konopik; W. F. Loomis; R. Sijderius; R. Sijderius; G. S. Bien) 143
Registrierendes Wechsellichtphotometer zur kontinuierlichen Bestimmung von gasförmigem Chlor, Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd und Wasserdampf (C. Cherrier, L. Verot und R. Wagner) 145

Seite

Anwendung der Thermowaage für die Analyse eines Gemisches aus $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ $CaCO_3$ und Dolomit (M. Gibaud und M. M. Geloso) 146
Schnelle Gehaltsbestimmung von technischem Siliciumcarbid an SiC (H. Funk und H. Schauer; M. Philips) 146
Bestimmung des Thoriumgehalts in Manganknollen (C. M. E. Matthews) . . 147
Kohlensäurebestimmung in Gesteinen (K. Doerffel). Mit 1 Textabbildung . 147
Photometrische Bestimmung des Phosphors in Gesteinen (H. Baadsgaard und E. B. Sandell) 147
Spektrographische Analyse von Elementen geringer Konzentration in Extrakten aus Pflanzen und Böden als Dithizonate (W. J. Wark) 148
Bestimmung von Zink in Böden oder in biologischem Material (A. E. Martin; J. Cholak, D. M. Hubbard und R. E. Buckey) 149
Ermittlung von Bor in Böden und Pflanzen (W. T. Dible, E. Truog und K. C. Berger) 149
Schnellbestimmung von Nitrat im Boden oder in Pflanzen (J. L. Nelson, L. T. Kurtz und R. H. Bray; R. H. Bray) 150
Photoelektrisches Colorimeter zur Bestimmung der Phosphorsäure in Böden (H. Peter und W. Höhne) 150
Polarographische Bestimmung sehr kleiner Molybdänmengen in Pflanzenmaterial (G. B. Jones; G. P. Haight; M. G. Johnson und R. J. Robinson) 150
Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren in pflanzlichen Extrakten (R. Ja. Školnik) 151
Schädlingsbekämpfungsmittel (A. Germano, R. Fazan und I. Lossius; A. Hartzell, E. E. Storrs und H. P. Burchfield; B. Davidow; P. B. Polen und P. Silverman; H. P. Burchfield, J. D. Hilchey und E. E. Storrs; K. H. Wummel; L. C. Mitchell; L. C. Mitchell; H. Meltzer; H. F. Beckman; O. T. Aepli, P. A. Munter und J. F. Gall; J. N. Hogsett und G. L. Funk; J. H. Jones; A. Dirscherl und M. K. Zacherl; H. Stetter; B. Wurzschmitt; H. Balloz und O. Kaufmann; S. Kühnel Hagen) 151
Elementaranalyse von Kohlen, Teer usw. (J. Garach und G. Valdener) . . . 155
Anorganische Verunreinigungen der Kohle und ihr Einfluß auf die Bestimmung des Sauerstoffs (M. Bastick; M. Bastick) 155
Bestimmung von Natrium und Kalium in Kohlenaschen (R. Belcher, A. J. Nutten und H. Thomas; R. Belcher und A. J. Nutten; M. Kohler) 156
Bestimmung von Phenanthren in Steinkohlenteerprodukten (L. Blom und W. J. Vranken; V. J. Khmelevski und J. S. Levin) 156
Einfluß der Beimengungen des Fliegerbenzins auf die Genauigkeit der Wasserbestimmung nach dem Karl-Fischer-Verfahren (R. W. Sneed; R. W. Altman und J. C. Mosteller) 157
Vergleich von spektrochemischen und Semimikromethoden bei der Analyse von Petroleumaschen (G. V. Dyroff, J. Hansen und C. R. Hodgkins) . . 157
Spektrochemische Bestimmung von Kupfer in Turbinenöl (J. E. Barney II) 158
Bestimmung von Barium, Calcium und Zink in Schmierölen mittels Röntgenfluorescenzspektren (E. N. Davis und R. A. von Nordstrand) 158
Colorimetrische Bestimmung von elementarem Schwefel in Kohlenwasserstoffen (J. K. Bartlett und D. A. Skoog) 159
Kryoskopische Methode zur Bestimmung der Gesamtmenge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Petroleum- und Gasölfraktionen des Erdöls (M. D. Tiličeev und N. A. Okinševič) 159
Bestimmung der wichtigsten Aminosäuren in Futtermitteln (I. S. Jaičnikov, N. K. Florenskaja und A. N. Funikova; D. N. Prjanišnikov; D. D. Pozamantir; A. P. Gorbačeva) 160
Wasserbestimmung nach Karl Fischer (A. R. Martin und A. C. Lloyd) . . 308
Bestimmung der Feuchtigkeit in festen Stoffen (R. Viallard und Marchetti; R. Viallard) 309
Feuchtigkeitsbestimmung in Salzhydraten (J. V. Karabinos, G. E. Bartels und A. T. Ballun) 309
Wasserbestimmung in leicht hydrolysierbaren Fluoriden (J. G. Feibig und J. C. Warf) 309

Seite

Photometrische Bestimmung größerer Eisenmengen in Eisenerzen mit Diacetyldioxim (J. P. Mehlig und D. M. Robertson) 310
Photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten (H. Titze und F. Hecht) 310
Gesamtphosphatbestimmung in phosphorsäurehaltigen Produkten (J. T. R. Andrews) 311
Phosphatgehalt in Phosphaten (A. Gee und V. R. Deitz; C. F. Hiskey und D. Firestone; C. E. Crouthamel und C. E. Johnson) 311
Verhalten von Polyphosphaten verschiedener Kondensationsgrade gegenüber ampholytaktiven, oberflächenwirksamen Substanzen (R. Neu und P. Hagedorn; R. Neu) 312
Prüfung von Farbstoffen (K. H. Kludas; G. Zimmermann und K. Nehring; S. Rosebeck; E. Schwerdtfeger) 312
Säurehydrolyse der Kartoffelstärke und die Abbauprodukte (M. Ulmann) . 313
Papierchromatographische Bestimmung von in Rübenmelasse enthaltenen Zuckern (L. Cronenberger und L.-G. Cuzin; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; P. A. Shaffer und A. F. Hartmann; H. K. Barrenscheen und A. Pekam; H. K. Barrenscheen und T. V. Valyi-Nagy) 313
Bestimmung von Isopropanol in Dextran und Daxtranlösungen (G. J. Frisone; H. Kemal; R. D. Stanley) 314
Bestimmung des Styrolgehaltes styrolisierter Leinöle mittels einer graphischen Methode (C. Boelhower, T. S. Tjoan und H. J. Waterman) 314
Bestimmung von Sulfachinoxalin in Futtermitteln (C. R. Szalkowski und W. J. Mader) 314
Trennung von Cellulase und Hemicellulase aus keimender Gerste (C. van Summere; S. Schwimmer) 315
Borbestimmung in metallischem Natrium (J. Rynasiewicz, M. P. Sleeper und J. W. Ryan; H. A. Bewick, F. E. Beamish und J. C. Bartlet) 430
Flammenphotometrische Bestimmung von Lithium in Magnesium-Lithiumlegierungen (A. M. Robinson und T. C. J. Ovenston; A. M. Robinson und T. C. J. Ovenston) 431
Kupfer und Kupferlegierungen (F. V. Schatz; D. G. Foster; S. Torrance; A. J. Lindsey und E. A. Tucker; A. J. Lindsey; A. J. Lindsey und H. J. S. Sand; J. Kinnunen und B. Wennerstrand; H. K. Lutwak; American Society for Testing Materials; G. Norwitz; G. Norwitz; Ch. Goldberg; L. W. McKay; F. Feigl und A. Schaeffer) 431
Aluminiumlegierungen (L. D. Frederickson jr. und J. R. Churchill; G. de Angelis und V. Carunchio; I. M. Kolthoff und E. B. Sandell; H. H. Willard und Ph. Young) 435
Analyse der Verunreinigungen in Germanium (R. E. Honig; W. M. Hickam) 436
Schiedsmethode zur Zinnbestimmung in antimonarmen Blei-Zinnlegierungen (G. Klenert) 437
Wismutbestimmung neben Blei (L. Silverman und M. Shideler) 437
Extraktionsmethode zur Abtrennung und Bestimmung des Antimons in Legierungen (Ch. E. White und H. J. Rose) 438
Mikromethode zur Schwefelbestimmung in Metallen, Schlacken, Chrombädern, organischen Stoffen und Gasen (G. Graue und A. Zöhler). Mit 1 Textabbildung 438

3. Auf Pharmazie bezügliche.

Alkaloide (G. Thomas und P. Roland; R. Munier und M. Macheboeuf; J. Dadlez, M. Kapczyńska und Z. Wójciak; H. Bräuniger und H. W. Raudonat; H. Vogt; N. Schoorl; E. Szabolcs; L. Levi und Ch. G. Farmilo; E. Graf; R. Strohecker; H. Böhme und R. Strohecker) 79
Alkaloide (H. Schmidt-Hebbel, J. Perez Molina und J. Ibarra Contreras; A. Resplandy; A. S. Curry und H. Powell; R. Munier und M. Macheboeuf; R. N. Bhattacharya und A. K. Ganguly; M. L. Borke und E. R.

Seite

Kirch; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller; G. Tunstall und M. P. Taylor; D. Radulescu; E. Schulek und G. Vastagh; J. Tuzson und G. Vastagh; M. Tanaka und T. Kimura; A. Silber und T. Schulze; S. Aa. Schou und V. G. Jensen; E. Thielemann, W. Lang und H. Kaiser; E. Graf und E. Neuhoff; E. Graf; L. Hörhammer und S. B. Rao) . . . 315

Barbitursäure und Veronal (J. Koryta und P. Zuman; P. Zuman, J. Koryta und R. Kalvoda) 365

Spektrophotometrische Messungen zur Kobaltreaktion der Barbiturate (W. Paulus und P. Pribilla) 365

Argentometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten (E. Schulek und P. Rózsa; B. Danielsson; P. Chavanne und H. Marie; H. Budde) 365

Volumetrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten (E. Pedley; H. Bräuniger und G. Borgwardt) 366

Bestimmung und Identifizierung von Allyl- und Thiobarbituraten (R. L. Herd) 366

Tibration in Eisessig der Salze von Barbitursäurederivaten, von Diphenylhydantoin, Saccharin und Phthalat (T. Kashima) 366

Bestimmung der Opiansäure (A. K. Ružencova und A. K. Sinkovskaja) . . . 366

Mikromethode zum Nachweis und zur Identifizierung von Glucosiden (C. A. Bliss und E. Ramstad; T. C. McIlvaine; S. M. Partridge) 367

Chemische Wertbestimmung von Digitalisblättern (M. Langejan und J. A. C. van Pinxteren; M. Langejan) 367

Photometrische Bestimmung der Digitalisglucoside in Lanatablättern (E. Wegner; E. Wegner; A. B. Svendsen und K. B. Jensen) 368

Photometrische Wertbestimmung von Digitalisinfusen mit Hilfe der Baljet-Reaktion (J. Richter) 368

Messung der Agluconmenge im Digitalisglucosid (G. Vastagh und J. Tuzson; Bell und Krantz) 369

Trennung der Glucoside und Aglucone in Digitalis purpurea (K. Briseid Jensen; A. B. Svendsen und K. B. Jensen; K. B. Jensen) 369

Colorimetrische Bestimmung der herzwirksamen Digitalisglucoside (D. H. E. Tattje) 370

Colorimetrische Bestimmung von Gitoxigenin (D. H. E. Tattje) 370

Gehaltsbestimmung von Digitoxintabletten (D. Banes und J. Carol) 370

Bestimmung reiner herzwirksamer Glucoside (E. Voute; R. Dreywood) . . . 370

Papierchromatographie stark polarer, herzwirksamer Glucoside und Aglucone (E. Schenker, A. Hunger und T. Reichstein) 371

Bestimmung des Kohlenhydratanteils von Senfölglucosiden (O.-E. Schulz und R. Gmelin; R. I. Dimler, W. C. Schäfer, C. S. Wise und C. E. Rist; Dent, Stepka und Stuart) 371

Allgemeines (P. Sensi; K. G. Krebs und A. Wankmüller; H. Schindler; R. Opfer-Schaum; F. Lüdy-Tenger; W. Lang) 439

Bestimmung der Feuchtigkeit in einigen Produkten des französischen Arzneibuches (L. Domange und S. Longuevalle) 440

Bestimmung von Blei oder Quecksilber in Präparaten des Deutschen Arzneibuches (J. Valentin, D. Stehwien und W. Fürtig) 441

Alkoholbestimmung in pharmazeutischen Tinkturen (B. Grote; L. W. Winkler) 441

Nachweis von Anthrachinonen in Drogen (K. Imai und K. Furuya) 441

Bestimmung des Gesamtphosphatidgehaltes in Handelslecithin (H. H. Hutt, H. Weatherall und T. Culshaw; H. H. Hutt und H. Weatherall) 441

Analytik von Salicylsäure und einigen ihrer Derivate (G. Wagner) 442

Nachweis von Salicylamid und Unterscheidung von Salicylsäure (B. Reichert) 442

Bestimmung von p-Aminobenzoesäure (W. Oelssner; F. Weiss; F. Weiss) . . 442

Nachweis von p-Aminosalicylsäure und Isonicotinsäurehydrazid (G. Eisfeld und H. Seefeldt; W. Grassmann und K. Hannig; W. Smolarek und G. Dlugosch; P. Kalle und Roth) 442

Seite

Nachweis von Antipyrin (K. C. Güven) 443
Cerimetrische Bestimmung des Pyramidons (P. Rózsa) 443
Colorimetrische Bestimmung von 4-Aminoantipyrin (R. Haslinger und W. Strunz; E. Emerson) 443
Isonicotinsäurehydrazid (E. L. Pratt; P. Ehrlich und C. A. Herter; F. Feigl; M. R. Rinaldi und N. A. Cragnolino; H. Wojahn; F. Leuschner; I. M. Kelly und R. B. Poet; H. Wojahn und E. Wempe; J. M. Kelly und R. B. Poet; C. Duval, N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong und M. Jacquinot; H. Wojahn; D. Horn; A. Kurtenacker und J. Wagner; A. Kurtenacker und H. Kubina) 444
Quantitative Bestimmung von Thiouracilderivaten (H. Wojahn und E. Wempe; H. Wojahn und E. Wempe) 446
Saponine (I. Mazurek; E. W. Heine; R. Jaretzky; R. Wasicky, C. Ferreira und E. de Camarga Fonseca; A. Jermstad und T. Waaler) 446
Polarimetrische Bestimmung von Santonin in kleinen Drogenmengen (E. Steinegger und O. Hahn) 447
Trennwirkung der Papierelektrophorese von organischen Basen, besonders Alkaloiden (T. Kariyone, Y. Hashimoto, I. Mori und M. Kimura; D. P. Burma; W. Grassmann und K. Hannig; W. Deckers und J. Schreiber) . 448
Bestimmung von Pyrethrinen in Pyrethrumextrakten (J. A. Cornelius) . . . 449
Schnelle Charakterisierung von ätherischen Ölen (R. H. Reitsema; J. E. Meinhard und N. F. Hall; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller) . . . 449
Colorimetrische Bestimmung von Menthon, Menthol und Menthofuran in Pfefferminzöl (J. A. J. M. Lemli) 450
Jodometrische Ascaridolbestimmung in Chenopodiumöl (A. H. Beckett und G. O. Jolliffe; H. Böhme und K. van Emster; M. Maruyama) 450
Bestimmung der Aristolochiasäure (H. Gänshirt; K. W. Rosenmund und R. Reichstein) 451
Phenylacetongehalt von technischem Amphetamin (S. K. Freeman) 451
Colorimetrische Bestimmung von Flavonen (P. Hagedorn und R. Neu) . . . 451
Spezifität des Tauböck-Tests (L. Hörhammer und R. Hänsel; C. W. Wilson; K. Tauböck) 452
Bestimmung der Gentisinsäure (P. S. Gerald und B. M. Kagan; J. G. Wagner; M. Cass und J. G. Wagner) 452
Fluorimetrische Bestimmung von Cholsäure (M. Pesez) 452
Bestimmung des Phenothiazins Largactil (P. Dubost und S. Pascal) 452
Bestimmung von Tomatidin neben Tomatin (I. Gyenes; I. Gyenes) 453
Bestimmung von Novalgin (C. M. P. Wirth) 453
Nachweis von Perillaldehydoxim, 5-Nitrofurfurolsemicarbazon und p-Acetaminobenzaldehyd-thiosemicarbazon (K. Nagasawa und S. Ohkuma) . . 453
Papierchromatographische Trennung von Thiouracilderivaten (F. Reinhardt) 454

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (R. Weidenhagen, H. Gibian, P. Karlson, W. Langenbeck, H. Mix) 372
Steroide (W. Tarpley und M. Yudis; J. H. Northrop und M. Kunitz; R. M. Herriot; T. S. Webb; P. Ekwall, L. Sjöblom und J. Olsen; P. Ekwall, T. Lundsten und L. Sjöblom; I. E. Broadbent und W. Klyne; J. K. N. Jones und S. R. Stitch; C. Hamburger und G. Rasch; E. Birket-Smith; N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens; B. L. Rubin, R. I. Dorfman und G. Pincus; G. Pincus; W. R. Butt, A. A. Henly und C. J. O. R. Morris; M. Schere; A. G. Gornall und M. P. MacDonald; N. C. Klendshoj, M. Feldstein und A. Sprague; L. J. Gardner; W. M. Allen; E. R. Cook, S. R. Stitch, A. E. Hall und M. P. Feldman; N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens; M. H. Pond; J. K. N. Jones und R. S. Stitch; E. Dingemanse, L. G. Huis in't Veld und B. M. de Laat; E. Dingemanse, L. G. Huis in't Veld und S. L. Hartogh-Katz; E. M. Glenn und D. H. Nelson; C. C. Porter und R. H. Silber; D. H. Nelson und L. T. Samuels; N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens; H. Rosenkrantz; D. C.

Seite

Smith und S. L. Tompsett; S. L. Tompsett; P. Zuman, J. Tenygl und M. Březina; M. Finkelstein; R. Neher und A. Wettstein; B. Zondek und M. Finkelstein; E. Heftmann und D. F. Johnson; M. L. Sweat; R. I. S. Bayliss und A. W. Steinbeck; D. H. Nelson und L. T. Samuels; J. J. Holechek und A. R. Collins; I. E. Broadbent, J. P. Newhouse und W. Klyne; C. J. O. R. Morris und D. C. Williams; W. R. Butt, P. Morris, C. J. O. R. Morris und D. C. Williams; G. Arroyave und L. R. Axelrod; R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. H. Keutmann) 372

Die Papierelektrophorese einiger Hypophysenhormone (K. Macek, M. Queisnerová und J. Hacaperková) 384

Papierelektrophoretische Untersuchungen an Nucleinsäuren (N. Schümmelfelder und W. Heyer) 384

Trennung der Bestandteile von hydrolysierter Ribonucleinsäure (J.-E. Edström) 385

Bestimmung von Nucleinsäuren, Nucleotiden, Nucleosiden, Purinen und Pyrimidinen (K. Wallenfels und W. Christian) 385

Trennung von Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure durch Papierelektrophorese (M. Deimel; G. Schmidt und S. J. Thannhauser; W. C. Schneider; M. Ogur und G. Rosen) 386

Papierchromatographische Schnellbestimmung der Nucleotide von Geweberibonucleinsäure (J. Montreuil und P. Boulanger; P. Boulanger und J. Montreuil; P. Boulanger und J. Montreuil) 386

Bestimmung von Desoxyribonucleinsäure in Pflanzenextrakten (M. Holden; Z. Dische; P. K. Stumpf; S. S. Cohen) 387

Spektralphotometrische Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin (E. J. van Kampen und H. Klouwen) 388

Bestimmung von Stickoxydul in Blut (J. S. Hattox, J. M. Saari und A. Faulconer jr.; C. S. Jones, J. M. Saari, R. A. Devloo, A. Faulconer jr. und E. J. Baldes) 388

Vorbereitung von biologischem Material zur Bestimmung von Spurenmetallen (G. Middleton und R. E. Stuckey) 389

Mikrobestimmung von Kupfer in biologischem Material (D. M. Hubbard und E. C. Spettel; J. F. Reed und R. W. Cummings; K. Bambach und R. E. Burkley) 389

Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Blutserum und Blutplasma (G. Kahle und E. Reif) 390

Kupfer-, Mangan- und Chlorbestimmungen im Magensaft (J. U. Romero) . . 390

Spektrochemische Analyse von Beryllium in biologischem Gewebe (J. Y. Ellenburg und L. E. Owen) 391

Flammenphotometrische Bestimmung von Calcium in Serum oder Harn (D. Winer und D. M. Kuhns) 391

Bestimmung von Zinkspuren neben Proteinen usw. (L. Erdey, G. Rády und L. Káplár; G. Weitzel und A.-M. Fretzdorff) 391

Bestimmung von Quecksilber in biologischem Material (D. G. Simonsen) . . 392

Colorimetrische Siliciumbestimmung (E. J. King; E. J. King, V. Pash und W. Weedon; E. J. King, B. D. Stacy und W. Weedon) 393

Mikrobestimmung von Arsen in biologischem Material (K. Linhardt und I. Lauterbach; P. Seifert und R. Brossmer; M. B. Stschigol und N. M. Doubinski; R. J. Evans und S. L. Bandemer; G. R. Kingsley und R. R. Schaffert) 394

Vanadium in biologischem Material (N. A. Talvitie) 395

Fluorbestimmung in Knochen und Zähnen (H. D. Cremer und W. Voelker) 396

Brombestimmung in Körperflüssigkeiten (G. Hunter) 396

Jod (G. Morreale-de Castro; A. C. Connor, R. E. Swenson, C. W. Park, E. C. Gangloff, R. Liebermann und M. G. Curtis; G. H. Ellis und G. D. Duncan) 396

Kobalt (F. A. Pohl und H. Demmel; J. Hontoria-García-Ortiz und F. Enríquez-de Salamanca) 397

Seite

Spektrographische Methode zur Mineralanalyse von normaler menschlicher Haut und Neoplasma (I. L. Smith, N. Kaufman, E. Yeager, T. D. Kinney und F. Hovorka; C. Feldman) 398
Bestimmung der gesamten Basen im Serum (J. C. Vanatta und I. Cushing, Sj. L. Bonting und H. Bloemendal; R. D. Polis und J. G. Reinhold) . . . 398
Bestimmung von Collagen in silicotischem Gewebe (B. D. Stacy) 400
Bestimmung der Jodzahl von Phospholipiden (C. H. Lea und D. N. Rhodes; M. Yasuda) 454
Direkte Messung von radioaktivem Jod in hydrolysierten Schilddrüsenfraktionen (K. P. Chakraborty; M. F. Blau) 455
Bestimmung von 3,5-Dijodtyrosin (N. R. Moudgal, L. K. Ramachandran und P. S. Sarma; W. Komant) 455
Bestimmung von 3,5-Dijodthyronin (W. H. C. Shaw) 456
Polarographische Bestimmung von 3,3′,5-Trijodthyronin (H. E. Evert) . . . 456
Bestimmung von Thyroxin (H. Spitzy und H. Stormann) 456
Nachweis von mit ^{131}J-markiertem Insulin (E. Kallee; H. H. Banks, A. M. Seligman und J. Fine; W. Grassmann und K. Hannig) 457
Polarographische Bestimmung von Mercaptoverbindungen (S. Röhling, M. Petráčková und L. Jirousek; D.M. Coulson, W. R. Crowell und S. L. Friess; L. Jirousek, M. Petráčková und S. Vohnout) 457
Bestimmung der Hyaluronsäure (H. Langecker; K. Meyer und J. W. Palmer; C. V. Seastone, E. Heim und R. Vierling) 458
Quantitative Bestimmung von Hexachlorcyclohexan in tierischem Material (K. van Asperen und F. J. Oppenoorth; M. S. Schechter und I. Hornstein; J. F. Reith) 459
Verteilungschromatographisches Verfahren zur Trennung von Gallensäuren (E. H. Mosbach, C. Zomzely und F. E. Kendall; E. H. Mosbach, M. Nierenberg und F. E. Kendall; E. F. Phares, E. H. Mosbach, F. W. Denison jr. und S. F. Carson) 460
Test für Bilirubin im Harn (H. Sobotka, A. V. Luisada-Opper und M. Reiner; A. S. Giordano und M. Winstead) 460
Bestimmung von Bilirubin im Serum (W. G. Dangerfield und R. Finlayson; E. J. King und R. V. Coxon) 460
Colorimetrische Bilirubinbestimmung (R. J. Mora-Lara und F. Escobar-del-Rey; H. T. Malloy und K. A. Evelyn) 461
Modifikation der Schlesingerschen Urobilinreaktion (H. F. W. Kirkpatrick) 461
Bestimmung des Wachstumsregulators N,N′-Maleinylhydrazin im Pflanzen- und Tiergewebe (P. R. Wood; M. Pesez und A. Petit; R. A. Adams und G. H. Coleman) Mit 1 Textabbildung 462
Quantitative Bestimmung des in der Kulturflüssigkeit für Antibiotica gelösten Sauerstoffs (B. P. Bruns, E. M. Savickaja und T. S. Petrova) 463
Chemische Bestimmung von Mannosidostreptomycin und Dihydromanosidostreptomycin (J. Levine, G. Selzer und W. W. Wright) 463
Bestimmung von Penicillin G in Penicillin O (J. L. Johnson, W. A. Struck, E. J. Scott und J. E. Stafford) 464
Druckfehlerberichtigungen 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie
der Technischen Hochschule Dresden.

Vielseitig verwendbare analytische Absorptionskolonne.

Von
D. Hausding.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. August 1954.)

Viele analytische Reaktionen verlaufen unter Freiwerden von Gasen oder Dämpfen. Zum Auffangen dieser flüchtigen Bestandteile sind zahlreiche Apparaturen entwickelt worden, die jedoch alle gewisse Nachteile haben. Nachstehend wird eine Methode aufgezeigt, mit der man mit nur einer Apparatur alle derartigen Analysen durchführen kann. Die bisher üblichen Schlauchverbindungen bedingen Vorsichtsmaßnahmen und sind oft Ursache von Fehlern. Durch Übereinanderanordnen der Einzelteile und ihre Verbindung durch Schliffe konnte auf diese Gummischlauchstücke verzichtet werden. Die einheitliche gleiche Form und Größe der Absorptionsgefäße sichert eine gleichmäßige Druckverteilung und damit ein störungsfreies Arbeiten. Die Titration erfolgt direkt in den Absorptionsvorlagen, so daß Fehlerquellen durch Umschütten der Lösungen in einen Erlenmeyer-Kolben vermieden werden.

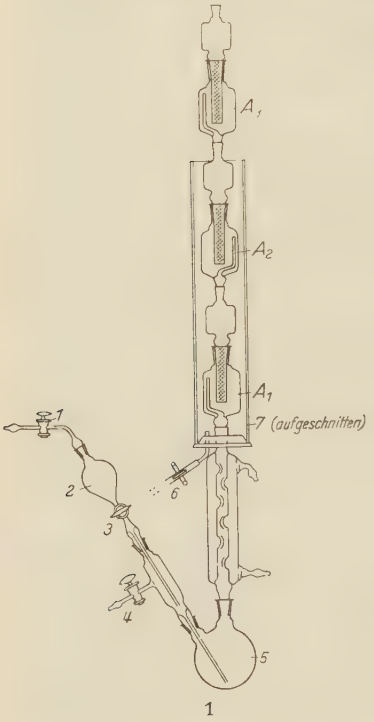
Die einzelnen Absorptionseinheiten sind so konstruiert, daß sie eine gute Benetzung der Gase und Dämpfe mit der Flüssigkeit bewirken und andererseits aber ein Zurückfließen der Absorptionslösung in die darunter liegenden Teile der Apparatur durch Nachlassen des Trägergasdruckes oder andere Störungen (wie es etwa in dem Gerät von Hockenhull[1] der Fall sein kann) unmöglich machen. Die neue Apparatur eignet sich für alle Analysen, bei denen sich ein Gas oder ein leicht flüchtiger Bestandteil abtrennen läßt. Dieses Gas muß natürlich mit der zu analysierenden Substanz in quantitative Abhängigkeit gebracht werden können. Besonders vorteilhaft wirkt sich die Absorptionskolonne bei der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Bestandteile aus.

Als Anwendungsmöglichkeiten seien genannt: Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen durch nasse Veraschung; — Carbonatbestimmung in Mineralien; — Kohlendioxydbestimmung in Bier und dergleichen; — Bestimmung von Sulfiden und Schwefelwasserstoff; — Bestimmung des Ammoniaks in Düngemitteln und Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl; — Nitratbestimmung nach Dewarda; — Wasserbestimmung nach Karl Fischer; — Bestimmung der Halogene und

ihrer Sauerstoffverbindungen; — Bestimmung von Sulfiten; — Bestimmung von Cyaniden und komplexen Cyaniden; — Bestimmung von Oxalat; — Pektinanalyse.

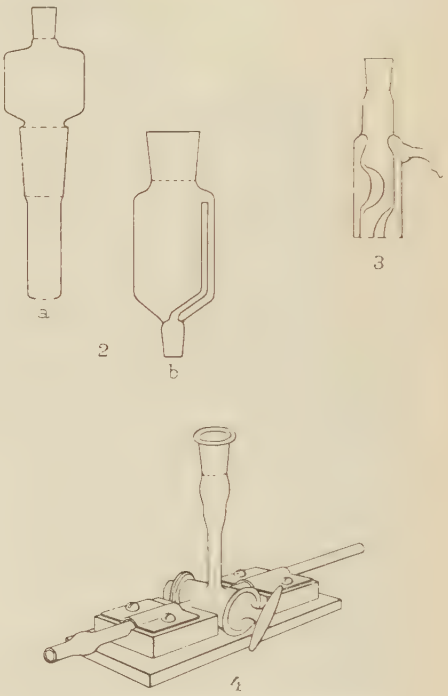
Der Aufbau der Absorptionskolonne (Abb. 1—4).

Auf dem doppelt tubulierten Zersetzungskolben der Abb. 1 von 250 ml Inhalt (5) ist das mit dem Glashahn (4) versehene Gaseinleitungsrohr befestigt. Darauf sitzt der Tropftrichter (2, 3) mit einem Gaszuführungsrohr, das ebenfalls mit einem Hahn (1) versehen ist. Alle Verbindungen sind im Normalschliff NS 14 ausgeführt,



1

Abb. 1. Analysengerät mit neuer Absorptionskolonne.



4

Abb. 2—4. Einzelteile zum Analysengerät.

ebenso wie der Intensivkühler, der auf dem senkrechten Tubus des Rundkolbens (5) sitzt. Der obere Teil des Kühlers (Abb. 3) ist etwas erweitert, um außen einen zweifach durchbohrten Stopfen halten und innen gegebenenfalls ein Absorptionsmittel für störende Dämpfe aufnehmen zu können. Das auf dem Kühler mit Gummistopfen aufsitzende Rohr (7) dient als Temperierbad und ist nur zu einigen Sonderbestimmungen (z. B. Pektinanalyse, siehe unten) nötig. Auf dem oberen Schliff des Kühlers sitzen nun die Absorptionsvorlagen A 1—A 3, die jeweils aus zwei Teilen (Abb. 2) bestehen und miteinander durch Normalschliff NS 29 verbunden sind. Die Wirkungsweise der Absorptionsgefäße ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Der untere Teil (Abb. 2b) enthält die Absorptionsflüssigkeit, die während des Durchleitens des Gasgemisches durch die im unteren Teil mit RASCHIG-Ringen gefüllte

Säule (2a) gedrückt wird. Die Füllung mit RASCHIG-Ringen erfolgt bis an die Erweiterung der Säule oberhalb des Normalschliffes NS 29. Ist an der unteren Öffnung des Absorptionsturmes eine Glasfritte (G 3) angeschmolzen, so erübrigt sich eine derartige Füllung. Zur Rücktitration wird dann jede einzelne Absorptionsvorlage auf den Dreiwegehahn (Abb. 4), dessen oberer Schenkel wiederum mit Normalschliff NS 14 versehen ist, aufgesetzt. Die Apparatur ist hier im Makromaßstab ausgeführt. Durch entsprechende Verkleinerung läßt sie sich jedoch auf Mikroanalysen umgestalten.

Ausführung der Bestimmungen:

Die Anwendung der Absorptionskolonne soll an drei Beispielen besprochen werden:

1. Destillation des Ammoniaks aus Ammoniumsalzen,
2. Bestimmung von Sulfit und Carbonat nebeneinander und
3. Pektinanalyse.

Gehaltsbestimmung von Ammoniumsalz.

In den Kolben (5) wird die zu analysierende Substanz eingebracht, der Kühler aufgesetzt und eine Absorptionsvorlage (A 1) mit einer Füllung von ungefähr 25 ml 1%iger Borsäurelösung und einige Tropfen TASHIRO-Indicator aufgesetzt. In den Tropftrichter 2 kommt die nötige Menge stickstofffreier Natronlauge. An die Hähne 1 und 4 schließt man einen mit Schwefelsäure gereinigten Luftstrom an und läßt durch Öffnen des Hahnes 3 die Natronlauge zur Ammoniumsalzlösung laufen. Nach Anstellen des Kühlwassers und Öffnen des Hahnes 4 wird der Kolben 5 langsam erhitzt, der Luftstrom wird auf eine Geschwindigkeit von etwa 6 Liter je Stunde eingestellt. Man sieht nun sehr deutlich an dem von unten beginnenden Farbumschlag des Indicators in der Absorptionsflüssigkeit die gute Wirksamkeit der Apparatur. Nach 12 min ist alles Ammoniak mit Sicherheit übergetrieben und man löscht die Flamme. Erhitzt man sehr vorsichtig, so kann man den Kühler entbehren und das Ammoniak geht bereits innerhalb von 4 min über.

Nun setzt man die Absorptionsvorlage auf den Dreiwegehahn (Abb. 4) und schließt den Luftstrom hier an. Das Ganze bringt man unter den Hahn der Bürette und titriert unter Luftdurchblasen mit 0,1 n Säure das absorbierte Ammoniak bis der Farbumschlag nach blau erreicht ist. Nun läßt man durch Drehen des Hahnes die Luft durch den dritten Schenkel entweichen und die Flüssigkeit absinken. Dabei mischt sie sich mit der im Unterteil verbliebenen Flüssigkeit und schlägt wieder nach alkalisch um. Man treibt durch entsprechende Hahnstellung oder Zuhalten des dritten Schenkels mit dem Finger die Flüssigkeit wieder hoch und titriert weiter. Nach 1—2maliger Wiederholung dieses Vorganges ist die Titration beendet. Durch einfaches Ausspülen mit destilliertem Wasser läßt sich die Absorptionskolonne leicht reinigen.

Bestimmung von Sulfit neben Carbonat.

Sulfite werden — besonders leicht in der Hitze — zu Sulfaten oxydiert. Deshalb muß zum Austreiben ein indifferenter Gasstrom verwendet werden. Dazu ist ein mit Kalilauge gereinigter Stickstoff aus einer Bombe wohl das Geeignetste. Die Bestimmung ist ganz analog des der Ammoniaks. In dem Kolben (5) befindet sich die zu analysierende Substanz und im Tropftrichter (2) 19%ige Salzsäure. Die Vorlage A 1 enthält 20—25 ml 0,1 n Jodlösung, in die Vorlage A 2 kommen 5 ml 0,1 n Thiosulfatlösung mit etwa 20 ml destilliertem Wasser, um Joddämpfe, die aus der Vorlage A 1 mitgerissen werden, zu absorbieren. Die Vorlage A 3 endlich wird durch

Einleiten eines, wie schon oben erwähnt, gereinigten Stickstoffstromes vom Kohlendioxyd befreit und 25 ml einer 0,1 n Barytlauge hineingegeben. Die Rücktitration erfolgt in gleicher Weise wie beim Ammoniak. Steht chemisch reines Chloramin zur Verfügung, so erfolgt die Absorption des Schwefeldioxydes damit. Dadurch entfällt die Thiosulfatfüllung der Absorptionsvorlage A 2 und deren Rücktitration. Zur Verbesserung der Absorption des Kohlendioxydes können der Barytlauge nach einem Vorschlag von Nieuwenburg und Hegge[2] noch 2 ml Anilin und 6 ml Alkohol zugegeben werden. Dann wird an Stelle von Phenolphthalein oder Thymolphthalein als Indicator Phenolrot verwendet.

Pektinanalyse.

Die exakte Pektinanalyse besteht in der Bestimmung der zwei Komponenten Galakturonsäure und Methoxyl. Im Verfahren nach Vollmert[3] werden beide in einem Arbeitsgang erfaßt, hierzu eignet sich wiederum die beschriebene Apparatur trefflich.

In den hierbei nur 100 ml fassenden Kolben (5) bringt man die zu analysierende Pektinsubstanz mit ungefähr 0,1 g Reinpektin und schließt an die Hähne 1 und 4 die Stickstoffbombe über einen mit Kalilauge gefüllten Blasenzähler an. Der Hahn 3 wird ebenfalls geöffnet und die Vorlagen A 1—A 3 werden nach Einbringen von etwas Kaliumjodidpapier in die obere Erweiterung des Kühlers noch ungefüllt aufgesetzt. Man spült 10—15 min mit Stickstoff durch und schließt danach die Hähne 1, 3 und 4. Nun nimmt man die Vorlagen ab und füllt in A 1 und A 2 je 40 ml 0,1 n Barytlauge. In Vorlage A 3 gibt man 20 ml einer Lösung von 10% Natriumacetat in Eisessig, der man noch 20 Tropfen jodfreies Brom zugegeben hat. Man öffnet sofort den Hahn 4 und leitet einen mäßigen Stickstoffstrom (etwa 4 Liter/Std) durch die Apparatur. Man überzeuge sich, daß alle Verbindungen richtig sitzen und dicht sind. In den Tropftrichter 2 gibt man nun 5—7 ml Jodwasserstoffsäure. Es empfiehlt sich, ein nicht zu stark zersetztes Produkt zu verwenden, da sonst leicht Störungen auftreten können. Nun werden Hahn 1 und 3 geöffnet, damit fließt die Jodwasserstoffsäure zum Pektin. Der Inhalt des Kolbens wird zum Kochen gebracht und in gleichmäßigem Sieden gehalten. Nach einer Stunde entfernt man die Flamme und setzt das Rohr 7 auf. Man füllt es bis über den oberen Rand mit 45—50° C warmem Wasser, um das von der Barytlauge zurückgehaltene Methyljodid auszutreiben. Durch Anschluß an einen Thermostaten behält man diese Temperatur 15—20 min bei.

Um das Ausblasen zu beschleunigen, wird die Zufuhr des Trägergases auf ungefähr 12 Liter/Std erhöht. Man läßt das Wasser im Rohr 7 ab und nimmt das Rohr von der Apparatur weg. Die Stickstoffzufuhr wird abgestellt und die Hähne 3 und 4 werden geschlossen, um ein Steigen des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Nun nimmt man das Absorptionsgefäß A 3 ab und gibt 2 g Natriumacetat in wenig Wasser gelöst zu. Mit 10—15 Tropfen Ameisensäure reduziert man das überschüssige Brom, gibt 5 ml verdünnte Schwefelsäure und danach 1 g Kaliumjodid zu. Das Durchmischen erfolgt durch Aufsetzen auf den mit Schliff versehenen Dreiwegehahn (Abb. 4) und kurzes Einblasen von Stickstoff. Läßt man die Flüssigkeit zwei- bis dreimal hochsteigen, ohne daß der Stickstoff durch den Absorptionsturm durchperlt, so ist ein Verlust von Jod nicht zu befürchten. Man lasse ungefähr 5 min stehen, nachdem man vorher die Absorptionsvorlage mit einem Stopfen verschlossen hat.

In Vorlage A 1 und A 2 erfolgt die Titration des nicht gebundenen Bariumhydroxydes mit Salzsäure oder Bernsteinsäure nach Zugabe von Phenolphthalein, indem man die Absorptionsvorlage wiederum auf den Dreiwegehahn (Abb. 4) stellt und so unter den Bürettenhahn bringt, daß er kurz unterhalb des oberen Randes des Absorptionsturmes endet. Man bläst nun unter langsamen Zutropfen der Säure

einen schwachen Stickstoff- oder (kohlendioxydfreien) Luftstrom durch die Vorlage. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so läßt man durch Drehen des Hahnes das Gas durch den dritten Schenkel entweichen und die Flüssigkeit mischt sich durch. Man läßt durch entsprechende Hahnstellung die Flüssigkeit wieder hochsteigen und titriert weiter. Nach ein- bis zweimaligem Wiederholen dieses Vorganges ist die Titration beendet. Unterdessen ist auch die Wartezeit für die Ausscheidung des Jodes vorüber, das man nun mit Thiosulfat titriert. Man kann hier genau so verfahren wie bei der Titration des Bariumhydroxydes. Da hier aber etwas Jod mit dem Gasstrom ausgeblasen werden kann, läßt man besser nach Zugabe von Stärkelösung die Flüssigkeit im Absorptionsturm hochsteigen, ohne daß Stickstoff mit hindurchperlt, titriert bis zum Umschlag und nimmt nun den Absorptionsturm (Abb. 2b) langsam aus der Vorlage (Abb. 2a) heraus, so daß die Flüssigkeit in die Vorlage läuft. Mit wenig Wasser wird außen — ebenfalls in die Vorlage hinein — abgespült und in waagerechter Lage beiseitegelegt. In der Vorlage wird bis zur Entfärbung titriert. War im Absorptionsturm noch nicht das gesamte Jod umgesetzt, so setzt man den Turm noch einmal auf die Vorlage und spült durch. Nunmehr sind kaum noch Jodverluste zu befürchten. Man titriert direkt durch den Absorptionsturm zu Ende.

Die Berechnung erfolgt in gleicher Weise, wie sie Vollmert[3] angegeben hat.

Literatur.

[1] Hockenhull, D. J. D.: Biochemic. J. **46**, 605 (1950); vgl. diese Z. **134**, 463 (1951/52). — [2] van Nieuwenburg, C. J., und L. A. Hegge: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 68 (1951); vgl. diese Z. **134**, 217 (1951/52). — [3] Vollmert, B.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **89**, 347 (1949); vgl. diese Z. **130**, 467 (1949/50).

Dr. D. Hausding, Genthin, Beethovenstr. 12.

Aus dem analytisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Delft (Niederlande).

Eine mercurimetrische Bestimmungsmethode von Thioharnstoff.

Von

H. L. Kies.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. Oktober 1954.)

Es ist bekannt, daß Thioharnstoff mit verschiedenen Metall-Ionen Komplexe bilden kann, deren Salze mitunter künstlich hergestellt werden. Dies gilt auch für die von zweiwertigem Quecksilber abgeleiteten[6] Salze. Die Stabilität des Quecksilber(II)-komplexes in Lösung ist so groß, daß Zusatz von Thioharnstoff zu einer Quecksilber(I)lösung durch Disproportionierung eine sofortige Ausscheidung von Quecksilber verursacht.

Wenn ein an der Tropfelektrode aufgenommenes Polarogramm des Thioharnstoff-Quecksilber(II)-thioharnstoffkomplexes ein umkehrbares System mit einer kathodischen und einer anodischen Welle ergibt, wie dies bei Komplexon (Versen) der Fall ist[3], dann muß es auch möglich sein, eine Dead-stop-Titrierung[2] von Thioharnstoff mit einer eingestellten Quecksilber(II)-lösung durchzuführen. Die hier ausgesprochenen Erwartungen werden, wie sich später zeigen wird, durch diese Titrierung auch tatsächlich erfüllt [dasselbe gilt für die Titrierung von Komplexon mit Quecksilber(II)].

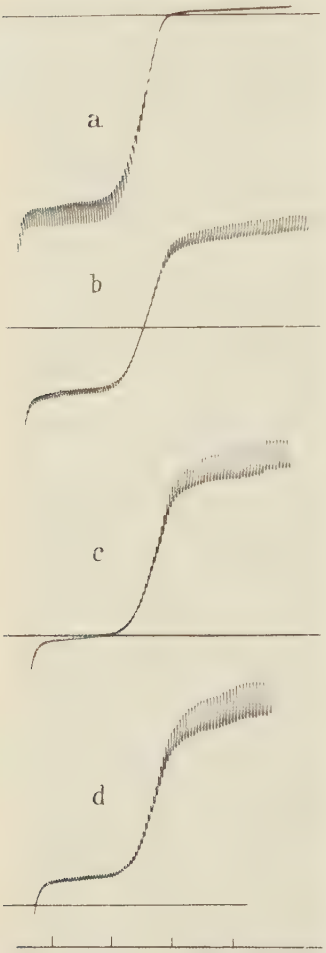


Abb. 1. Polarogramme der Titrationen von Thioharnstoff mit Quecksilber(I)-nitratlösung: *a* am Anfang der Titration, *b* etwa zur Halbzeit. *c* beim Äquivalenzpunkt, *d* bei Überschuß von $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung.

Polarogramme von Thioharnstoff und Quecksilber(II)-komplex.

Von Thioharnstoff selbst wurden bereits Polarogramme veröffentlicht[1, 4], die eine anodische Welle sehen lassen. Es wurde sogar unlängst eine falsche Interpretation[1] hierfür gegeben*. Auch wurde nebenbei mitgeteilt[7], daß das Polarogramm einer einige Zeit lang der Elektrolyse unterworfenen Thioharnstofflösung eine kathodische Welle zeigt, wenn als Anode Quecksilber genommen wird.

Außer von Thioharnstoff (Abb. 1a) nahm ich Polarogramme auf von drei verschiedenen Mischungen von Thioharnstoff und Quecksilber(I)-nitrat in m $NaNO_3$-Lösung und 0,1 n Salpetersäure (Abb. 1 b, c und d) und auch noch eines von Quecksilber(II)-nitrat mit Unterschuß an Thioharnstoff (Abb. 2).

Als nicht polarisierbare Elektrode wurde eine gesätt. Kalomelelektrode verwendet, die mittels eines Hebers mit der Lösung in Verbindung stand.

Alle Lösungen enthielten 5 ml 0,1 m Thioharnstofflösung (hergestellt d. Einwägen der errechneten Menge und auch noch unter argentometrischer Kontrolle).

* Laut Mitteilung von R. L. Edsberg erfolgt demnächst eine Richtigstellung.

Aus den Polarogrammen 1b und 2 geht hervor, daß es keinen Unterschied macht, ob von ein- oder zweiwertigem Quecksilber ausgegangen wird.

Da der Äquivalenzpunkt bei 5,50 ml 0,0906 n Quecksilber(I)-nitratlösung liegt, kann die Reaktion durch die Gleichung

$$Hg_2^{+2} + 2\,TH = Hg + Hg\,(TH)_2^{+2}$$

dargestellt werden (TH = Thioharnstoff).

Aus den Schnittpunkten der Polarogramme mit der Potentialachse ist es möglich, die Komplexkonstante der Reaktion

$$Hg^{+2} + 2\,TH \leftrightharpoons Hg(TH)_2^{+2}$$

zu berechnen.

Die Gleichgewichtspotentiale, die von den Versuchen her bekannt sind, müssen dem Nernstschen Satz entsprechen:

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{+2}].$$

Bei Anwesenheit von Quecksilber gilt die Beziehung:

$$\frac{[Hg_2^{+2}]}{[Hg^{+2}]} = K$$

und außerdem gilt für das Gleichgewicht:

$$\frac{[Hg^{+2}] \cdot [TH]^2}{[Hg(TH)_2^{+2}]} = K_c\,.$$

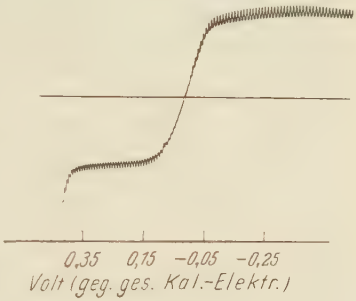


Abb. 2. Polarogramm von Thioharnstoff bei Titratin mit Quecksilber(II)-nitratlösung in Unterschuß

Diese drei Gleichungen ergeben zusammengefaßt:

$$E = E_o + \frac{RT}{2F} \ln K \cdot K_c \frac{[Hg(TH)_2^{+2}]}{[TH]^2}$$

oder nach dem Einsetzen der Werte für

E_o, K (vlg.[8]) und RT/F:

$$E = 0{,}799 + 0{,}029 \log 81 \frac{[Hg(TH)_2^{+2}]}{[TH]^2} + 0{,}029 \log K_c$$

oder:

$$-\log K_c = \frac{0{,}799 - E}{0{,}029} + \log 81 \frac{[Hg(TH)_2^{+2}]}{[TH^2]}\,.$$

Tab. 1 gibt die Daten sowie die errechneten Werte für K_c.

Tabelle 1.

Polarogramm	$E_{ges.\,K.E.}$	$E_{N.H.E.}$	$[Hg(TH)_2^{+2}]$	$[TH]$	$-\log K_c$
b_0	−0,037	0,209	0,000226	0,00409	23,3
b	0,037	0,278	0,00136	0,00228	22,3
b_1	0,088	0,334	0,00226	0,00047	21,8

Für die Komplexkonstante kann daher als Wert $3 \cdot 10^{-23}$ angenommen werden.

Titrierungen.

In einer früheren Veröffentlichung[5] wurden die Form des Titriergefäßes sowie die elektrische Schaltung beschrieben. Mit dem oben (S. 6) angegebenen Grundelektrolyt wurden auch die polarographischen Titrationen ausgeführt.

Die Konzentration war ziemlich hoch, um den Spannungsabfall in der Elektrolysezelle klein zu halten.

Die Lösung wurde mit Stickstoff so gut wie möglich sauerstofffrei gemacht, erst danach wurden mittels eines Hahntrichters mit Capillarausfluß Quecksilber in die Elektrodenräume und dann die zu analysierende Lösung eingefüllt.

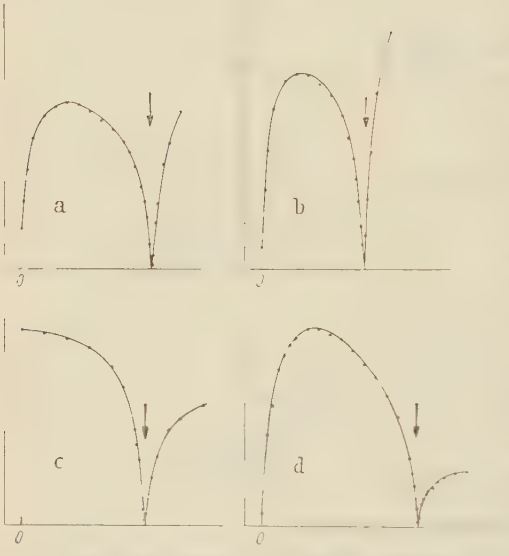


Abb. 3. Stromstärke während der Dead-stop-Titration als Funktion der zugesetzten Reagensmenge: *a* Thioharnstoff mit Quecksilber(II)nitratlösung; *b* Thioharnstoff mit Quecksilber(I)nitratlösung; *c* Quecksilber(I)nitratlösung mit Thioharnstoff; *d* Thiosinamin mit Quecksilber(II)nitratlösung. Die Pfeile deuten den Sollwert an.

Bei den Titrierungen, bei denen man von Thioharnstoff ausgeht, darf anfänglich kein Strom vorhanden sein. In der Regel zeigt das Galvanometer einen kleinen Ausschlag, der von einem schwachen Grundstrom herrühren kann, sowie vom Vorhandensein von Spuren von Sauerstoff, die zusammen mit dem Thioharnstoff zur Folge haben, daß kleine Mengen Quecksilber gelöst werden. Bei den vorliegenden Titrierungen war die Klemmenspannung anfangs 10 mV; ausgehend von Quecksilber(I)nitrat wurde eine Spannung von ½ bis 1 mV angelegt.

Aus den Abb. 3a, b und c geht hervor, daß der Umschlagpunkt sehr scharf feststellbar ist. Dieser Punkt stimmt mit der Annahme des Komplexes $Hg(TH)_2^{+2}$ gut überein.

Ergänzend wurde noch eine Titrierung von Allylthioharnstoff (Thiosinamin) mit Quecksilber(II) in 50%igem alkoholischen Medium, durchgeführt, die analog der von Thioharnstoff verlief (Abb. 3d). Titrierungen von Phenyl- und sym. Diphenyl-Thioharnstoff erwiesen sich auf diese Weise als nicht durchführbar. Es traten Trübungen auf. Das komplexbildende Vermögen der letzten beiden Verbindungen genügt offenbar nicht, um eine Titrierung zu ermöglichen.

Zusammenfassung.

Man kann den Gehalt einer Lösung an Thioharnstoff oder Thiosinamin feststellen, indem man mit einer eingestellten Quecksilber(II)-lösung nach dem „Dead-stop"-Verfahren unter Verwendung zweier Quecksilberelektroden titriert.

Literatur.

[1] Edsberg, R. L.: Analyt. Chemistry **26**, 724 (1954); vgl. diese Z. **144**, 438 (1955). — [2] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931); **89**, 283 (1932). — [3] Goffart, G., G. Michel u. G. Duyckaerts: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 184 (1953); vgl. diese Z. **144**, 198 (1955). — [4] Käppel, W.: Polar. Unters. an schwefelh. org. Verbindungen, Diss. Bonn 1941. — [5] Kies, H. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 382 (1954). — [6] Rosenheim, A., u. V. Meyer: Z. anorg. allg. Chem. **49**, 13 (1906). — [7] Sartori, G., and A. Liberti: Proc. I. Int. polarogr. Congress (1951) part I, Seite 253. — [8] Schwarzenbach, G., u. G. Anderegg: Helv. chim. Acta **37**, 1289 (1954).

Ir. H. L. Kies, Delft, de Vries van Heijstplein Nr. 2 (Niederlande).

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg.

Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen mittels Ionenaustausches.

Von

Robert Klement.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 8. November 1954.)

Uran (in Form von Uranyl-Ion) läßt sich von dreiwertigem Eisen auf einfache Weise durch Chromatographie am Kationenaustauscher trennen. Dieses Verfahren kann die bekannte Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen durch Extraktion des Uranylnitrats mit Äther[1] ersetzen.

Die chromatographische Trennung des Urans in Form des Uranyl-Ions von dreiwertigem Eisen ist wegen des Ladungsunterschiedes der beiden Ionen möglich*. Als Eluiermittel dient 0,8 n Salzsäure, die von dem hier verwendeten Kationenaustauscher Lewatit S 100 zuerst das Uranyl-Ion und danach das Eisen(III)-Ion ablöst. Die Trennung des Urans von Eisen mit der unten beschriebenen Anordnung ist in den Grenzen der Verhältnisse U : Fe 1 : 0,6 bis 1 : 6 ausgeführt worden, wobei die Eisenmengen bis zu 200 mg betragen haben. Die Fehler bewegen sich für die Uran-

* Eine Trennung des Urans von Thorium sollte in analoger Weise durchführbar sein. Ein andersartiges Trennungsverfahren für diese Elemente ist früher beschrieben[3].

bestimmung bis etwa ± 1,5%. Bei größeren Eisenmengen als 200 mg müßte eine längere Trennsäule als die hier benutzte von 55 cm Länge verwendet werden. Dies bedingt aber einen großen Mehrverbrauch an Eluiermittel, das zur Uranbestimmung eingedampft werden muß, so daß der Arbeitsaufwand nicht mehr lohnt.

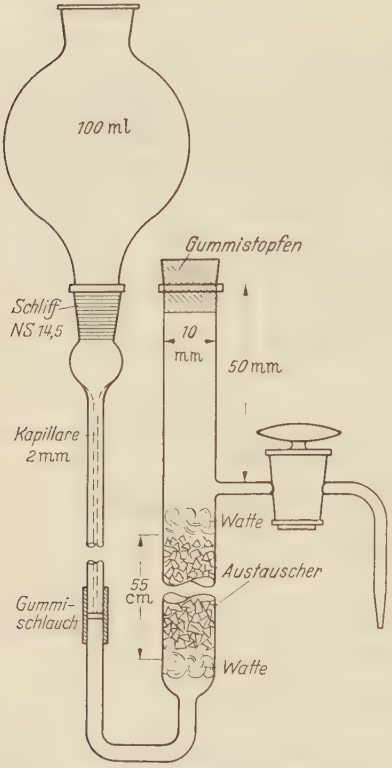


Abb. 1. Austauschersäule.

Ist neben Uran und Eisen gleichzeitig z. B. Kupfer vorhanden, so wird das Kupfer bei der chromatographischen Uran/Eisen-Trennung durch 0,8 n Salzsäure zusammen mit dem Uranyl-Ion eluiert. Durch Verwendung verdünnterer Salzsäure (z. B. 0,6 n) kann das Uranyl-Ion vor dem Kupfer-Ion eluiert werden, aber eine saubere Trennung ist so nicht zu erzielen. Es wird auch hierbei sehr viel Eluiermittel verbraucht, so daß wiederum der Nutzeffekt stark verringert wird. Es ist deshalb auf die chromatographische Trennung des Kupfers vom Uran verzichtet worden; diese Trennung wird nach dem gemeinsamen Eluieren des Kupfers und des Urans durch Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligt.

Gegenüber den klassischen Trennungsverfahren ist das hier beschriebene einfacher*. Im Vergleich zu dem Extraktionsverfahren mit Äther hat es den Vorteil des geringeren apparativen Aufwandes, aber es ist vielleicht von längerer Dauer. Es ist anzunehmen, daß das Verfahren auch im Mikro- oder Halbmikromaßstab anwendbar sei.

Vorschrift zur Trennung des Urans (und Kupfers) von Eisen(III) durch Austausch-Chromatographie.

In ein Glasrohr gemäß obenstehender Abb. 1 wird Lewatit S 100 (0,3 bis 0,4 mm Korngröße) eingefüllt und in üblicher Weise in die H-Form gebracht. Die

* Die Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen auf einem Kationenaustauscher mit Ammoniumcarbonatlösung bei 50°C ist weniger wirksam als die hier beschriebene chromatographische Trennung. Das früher[2] erprobte Verfahren ist deshalb verlassen worden.

ganz schwach salzsaure Analysenlösung wird in den Zulauftrichter gebracht und langsam durch das Rohr hindurchlaufen gelassen. Bei Anwesenheit von Eisen färbt sich der Austauscher in einer Höhe von etwa 2—5 cm intensiv braun. In Abwesenheit von Eisen ist die Färbung schwächer, aber deutlich sichtbar. Nach dem Auswaschen des Trichters und der Säule mit insgesamt etwa 100 ml Wasser wird mit dem Eluieren begonnen. Man füllt den Zulauftrichter mit 0,8 n Salzsäure und verbindet ihn mit einer MARIOTTEschen Flasche, die mit dieser Salzsäure gefüllt ist. Durch geeignete Stellung des Abflußhahnes regelt man die Durchlaufgeschwindigkeit der Salzsäure auf etwa 80—85 ml je Std. Nach etwa 500 ml Durchlauf erscheint das Uran (und das Kupfer). Sicherheitshalber fängt man den Durchlauf aber nach 400 ml auf. Wenn dann weitere 500—800 ml Salzsäure (je nach Uranmenge) die Säule durchlaufen haben, ist alles Uran (und Kupfer) verdrängt. Meist bleibt bei geringeren Eisenmengen nun eine Zeitlang das Eluat kationenfrei, dann folgt das Eisen. Es ist zweckmäßig, ab und zu das Eluat auf einer Tüpfelplatte mit gelbem Blutlaugensalz zu prüfen, um sicher zu gehen, daß alles Uran eluiert, aber das Eluat eisenfrei ist*. Der Versuch kann ohne Nachteil über Nacht unterbrochen werden. Das uranhaltige Eluat wird laufend eingedampft. Es erfolgt die Trennung des Urans von anwesendem Kupfer durch dessen Fällung mit Schwefelwasserstoff und im Filtrat vom CuS-Niederschlag die Bestimmung des Urans mit Urotropin oder Oxin. Selbstverständlich können auch das Kupfer und das Eisen quantitativ erfaßt werden. Die Säule wird nach dem Eluieren des Urans eisenfrei gemacht, indem man nacheinander 50—100 ml 5 n Salzsäure, 50 ml 5%ige Citronensäurelösung und noch einmal 50 ml 5 n Salzsäure hindurchlaufen läßt. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist die Säule zu einer neuen Trennung bereit.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1.

Chromatographische Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen und Kupfer.

Uran			Gleichzeitig anwesend	
gegeben** mg	gefunden mg	Fehler %	Fe(III)† mg	Cu†† mg
109,0	108,7	— 0,2	100	—
117,6	118,9	+ 1,1	100	60
117,6	118,4	+ 0,7	100	60
117,6	117,1	— 0,4	200	60
58,8	57,8	— 1,7	150	60
52,0	51,5	— 1,0	100	90
26,0	25,5	— 2,0	150	60
26,0	25,7	— 1,4	150	30
156,0	157,6	+ 1,0	100	60
104,0	103,4	— 0,6	200	—
104,0	103,5	— 0,5	150	90
88,4*	87,2	— 1,4	100	60
104,1*	104,3	+ 0,2	150	—
108,2	108,2	0	100	—
108,2	107,7	— 0,5	100	—

* Unbekannte Menge. ** Als Uranylacetat. † Als Nitrat. †† Als Sulfat.

* Der Verlauf der Elution des Urans ließe sich sicherlich mittels eines Zählrohres bequem verfolgen. Leider stand ein solches Gerät hier nicht zur Verfügung.

Zusammenfassung.

Die Trennung des Urans von dreiwertigem Eisen läßt sich an einem Kationenaustauscher mit Hilfe von 0,8 n Salzsäure chromatographisch ausführen.

Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, danke ich bestens für die freundliche Überlassung des Lewatits S 100.

Literatur.

[1] Hecht, F., u. F. Korkisch: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **28**, 30 (1940). — Hecht, F., u. A. Grünwald: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 279 (1942). — [2] Klement, R.: Vortrag 4. Arbeitstagung Fachgruppe Analytische Chemie, GDCh, Oktober 1952. Chem.-Ztg. **77**, 334 (1953). — [3] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Stockholm u. New York 1952, S. 176.

Prof. Dr. R. Klement, München 9, Schweiger-Str. 8.

Aus dem Chemischen Institut der Andhra Universität Waltair (Südindien).

Die Bestimmung von Permanganat neben Dichromat mit Thallium(I)-sulfat.

Von

U. VeereswaraRao, U. Muralikrishna und G. GopalaRao.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 13. November 1954.)

Die Bestimmung von Kaliumpermanganat neben Dichromat besitzt Bedeutung bei der Stahlanalyse. Mangan und Chrom kommen oft zusammen in Stählen vor. Der Stahl wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure gelöst, wobei Eisen, Mangan und Chrom mit anderen Metallen in Lösung gehen; die Lösung wird dann im allgemeinen mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat behandelt, wobei Mangan zu Permanganat, Chrom zu Dichromat oxydiert werden. Daneben enthält die Lösung dreiwertiges Eisen. Um das Permanganat in Gegenwart des Dichromats zu bestimmen, könnte man ein Reagens auswählen, das vorzugsweise mit Permanganat aber nicht mit Dichromat reagiert. Bei der Wahl eines solchen Reagenses muß man jedoch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß in Gegenwart des Permanganats eine induzierte Reaktion zwischen dem Reagens und dem Dichromat eintreten könnte, wenn das Reagens auch mit Dichromat in reiner Lösung nicht reagiert. Jede reduzierende Substanz muß deshalb in dieser Hinsicht sorgfältig untersucht werden. Wir haben Thallium(I)-sulfat unter diesem Gesichtswinkel näher studiert.

Nach Beale, Hutchison u. Chandlee[1] kann Thallium(I)-sulfat in der Kälte in Gegenwart von etwa 1,2 n Salzsäure und 1,2 n Natrium-

fluorid quantitativ mit Kaliumpermanganat titriert werden. Unter diesen Umständen reagiert Dichromat nicht mit Thalliumsulfat. Wir ließen ein Gemisch von Permanganat- und Dichromatlösung aus einer Bürette zu einer Thallium(I)-salzlösung fließen, die mit den geeigneten Mengen an Salzsäure und Natriumfluorid versetzt war; das Permanganat reagiert, während das Dichromat zurückbleibt. Die Lösung nimmt so eine stärker werdende gelbe Farbe an, entsprechend der Zunahme an Dichromat. Wenn alles Thallium(I)-salz oxydiert ist und ein überschüssiger Tropfen der Permanganat-Dichromatlösung hinzugesetzt wird, nimmt die vorgelegte Lösung eine rotbraune Färbung an, entsprechend dem geringen Überschuß an Permanganat. Es ist also möglich, auf diese Weise den Endpunkt visuell zu erkennen. Doch haben zahlreiche von uns ausgeführte Versuche gezeigt, daß die visuelle Endpunktsfeststellung nur dann richtige Resultate liefert, wenn das Verhältnis $K_2Cr_2O_7 : KMnO_4 = 2:1$ oder niedriger ist. Bei größeren Mengen an Dichromat kann der Endpunkt nicht richtig erkannt werden, weil die tiefgelbe Farbe des Dichromats die Rosafarbe des Permanganats maskiert. Unter solchen Umständen kann die Titration aber noch mit Hilfe von elektrometrischer Endpunktserkennung durchgeführt werden. Diesbezügliche Versuche wurden mit Mischungen von 0,1 n Kaliumpermanganat- und Dichromatlösungen durchgeführt, die innerhalb der Grenzen $KMnO_4 : K_2Cr_2O_7$ 1:19 und $KMnO_4 : K_2Cr_2O_7$ 19:1 variierten.

Versuchsteil.

Herstellung der Lösungen. 1. Thallium(I)-sulfatlösung. Die Lösung wurde durch Einwägen der erforderlichen Menge Thallium(I)-carbonat p.a. (Merck), Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Verdünnen zu dem gewünschten Volumen hergestellt. Die Lösung wurde durch Titration mit Kaliumbromat bei 50° C unter Verwendung von Methylorange als Indicator nach der Vorschrift von Zintl u. Rienäcker[2] eingestellt. *2. Natriumfluoridlösung.* Eine Vorratslösung von Natriumfluorid, die etwa 1,0 m war (fast gesättigte Lösung), wurde durch Auflösen der benötigten Menge an reinem Natriumfluorid (Merck) in 1 Liter hergestellt und dann filtriert. Die Lösung wurde in Flaschen aus Pyrexglas, das innen mit Paraffin überzogen war, aufbewahrt. Passende Mengen dieser Vorratslösung wurden zu der zu titrierenden Lösung hinzugesetzt. Frisch bereitete Natriumfluoridlösungen sind meistens trübe. Da dies die Erkennung des Endpunktes erschwert, müssen die Lösungen filtriert werden. Wir versicherten uns, daß die Natriumfluoridlösung frei von Eisen(II)-salz und anderen reduzierenden Agenzien war.

Titration mit visueller Endpunktserkennung:

Die Stärke der Thallium(I)-sulfatlösung wurde der Konzentration des Permanganats in der Mischung angepaßt. Eine bekannte Menge (etwa 10 ml) Thallium(I)-sulfatlösung wurde in einen Erlenmeyer-Kolben einpipettiert, dann setzte man 45 ml der Natriumfluoridlösung und 6 ml konz. Salzsäure (D = 1,18) hinzu und ließ die Mischung von Permanganat und Dichromat aus einer Bürette hinzulaufen, bis die Rotbraunfärbung eintrat. Das Volumen der Permanganat-Dichromatmischung wurde um das Volumen eines Tropfens korrigiert, entsprechend dem

Überschuß an Permanganat, den man benötigt, um den Endpunkt zu erkennen. Die Tab. 1 gibt die Resultate einiger typischer Bestimmungen wieder, die an verschiedenen Mischungen mit unterschiedlichem Verhältnis von Permanganat und Dichromat ausgeführt wurden. Einige Redoxindicatoren, z. B. Erioglaucin, Eriogrün und Nitroferroin wurden ohne Erfolg angewendet.

Die vorgelegten Mengen an Kaliumpermanganat (1. Spalte der Tab. 1) wurden aus dem verbrauchten Volumen der Mischung und ihrer bekannten Zusammensetzung errechnet; die gefundenen Mengen an Kaliumpermanganat (2. Spalte) wurden aus dem vorgelegten Volumen der Thallium(I)-sulfatlösung und ihrer bekannten Konzentration errechnet. Die Tab. 1 zeigt, daß die beiden Gruppen von Werten gut übereinstimmen; die Methode mit visueller Endpunktserkennung gibt also genaue Werte. Wie bereits angegeben wurde, gilt dies aber nur für Mischungen mit einem Verhältnis $K_2Cr_2O_7 : KMnO_4$ 2:1. Wenn die Konzentration an Dichromat relativ höher ist, maskiert die gelbe Dichromatfarbe die Rosafärbung des Permanganats.

Tabelle 1.

g $KMnO_4$ vorgelegt	g $KMnO_4$ gefunden
0,02048	0,02046
0,02049	0,02043
0,02052	0,02047
0,00246	0,00246
0,00618	0,00617
0,01237	0,01239

Titration mit elektrometrischer Endpunktserkennung:

Diese Methode stimmt im großen ganzen mit der oben beschriebenen überein, außer daß der Endpunkt elektrometrisch erkannt wird. Die

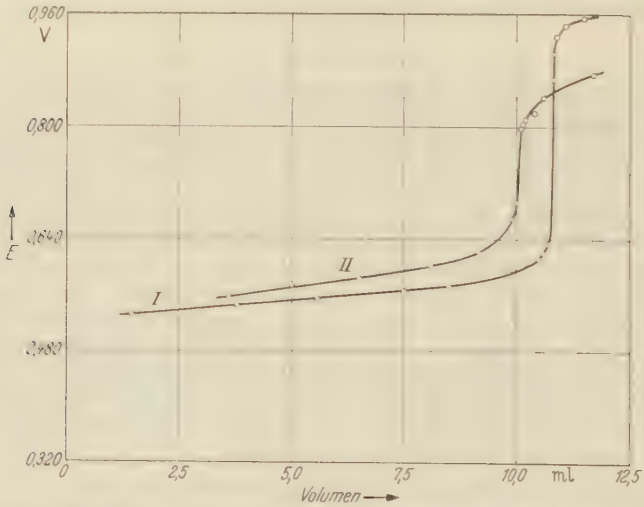


Abb. 1. Titration von Thallium(I)-sulfatlösung mit Lösungsgemischen von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat. Kurve I: Mengenverhältnis $KMnO_4 : K_2Cr_2O_7 = 19:1$. Kurve II: Mengenverhältnis $KMnO_4 : K_2Cr_2O_7 = 1:19$.

elektrometrische Methode kann für Dichromat-Permanganatmischungen von allen Verhältnissen benutzt werden und besitzt daher ein breites Anwendungsgebiet.

Eine bekannte Menge an Thallium(I)-sulfatlösung wird in ein Becherglas einpipettiert und die nötige Menge an Salzsäure und Natriumfluoridlösung hinzugegeben. Ein blanker Platindraht, der in die Lösung taucht, dient als Elektrode. Diese Elektrode wird mit einer gesätt. Kalomelelektrode durch einen Heber mit gesättigter Kaliumchloridlösung verbunden und die EMK der so entstehenden Zelle wird mit Hilfe eines Cambridge-Potentiometers mit Drehspulengalvanometer gemessen. Die Empfindlichkeit des Apparates beträgt 0,1 mV. Die Messung der EMK wird ausgeführt, indem man wechselnde Mengen des Gemisches aus der Bürette zufließen läßt, während die Lösung mit einem elektrischen Rührer (300 U min) gerührt wird. Das Potential nimmt rasch einen stetigen konstanten Wert an. Der Potentialsprung (ΔE) liegt in der Größenordnung von 106 bis 402 mV für 0,1 ml am Endpunkt, je nach der relativen Konzentration an Permanganat. 2 Reihen von Ergebnissen sind in den Kurven I und II (Abb. 1) graphisch dargestellt. Die Kurve I bezieht sich auf die elektrometrische Titration einer 0,0866 n Thallium(I)-sulfatlösung mit einer Mischung von Permanganat und Dichromat im Verhältnis 19:1. Kurve II bezieht sich auf die Titration einer 0,00866 n Thalliumsulfatlösung mit einer Mischung von Permanganat und Dichromat im Verhältnis 1:19. In Tab. 2 sind einige typische Zahlenergebnisse, die mit Mischungen von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat von wechselnden Verhältnissen durchgeführt wurden, zusammengestellt.

Tabelle 2.

g $KMnO_4$ vorgelegt	g $KMnO_4$ gefunden
0,01693	0,01693
0,01693	0,01687
0,03387	0,03385
0,01693	0,01685
0,01693	0,01690
0,01693	0,01689
0,01693	0,01684
0,01693	0,01690
0,03387	0,03384

Die Berechnung der vorgelegten und gefundenen Menge an $KMnO_4$ erfolgt wie in Tab. 1.

Die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Resultate zeigen also, daß es möglich ist, Kaliumpermanganat, welches in Mischungen mit Dichromat vorliegt, mit Hilfe von Thallium(I)-sulfat zu bestimmen. Die Titrationen können aber nicht in umgekehrter Weise vorgenommen werden, d. h. man kann die Thallium(I)-salzlösung nicht aus einer Bürette in die Mischung von Permanganat und Dichromat einlaufen lassen, weil der Zusatz von Salzsäure und Natriumfluorid einen Niederschlag in der Thallium(I)-sulfatlösung erzeugt, der sich in der Bürette dann festsetzt. Umgekehrt kann man auch die Salzsäure und das Fluorid nicht zu der Mischung von Permanganat und Dichromat geben, weil der Titer einer Dichromat-Permanganatmischung dann beträchtlich abnimmt. In Tab. 3 sind einige Werte zusammengestellt, die diese Titerabnahme veranschaulichen.

Tabelle 3.

ml Gemisch $KMnO_4$- + $K_2Cr_2O_7$-Lösung vorgelegt	ml $FeSO_4$-Lösung verbraucht in Abwesenheit von HCl und NaF	ml $FeSO_4$-Lösung verbraucht bei Gegenwart von HCl und NaF
20	24,20	20,60
10	12,10	10,40
20	25,20	21,00
10	12,60	10,85
5	6,30	5,60

Literatur.

[1] Beale, R. S., A. W. Hutchison and G. C. Chandlee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 240 (1941). — [2] Zintl, E., und G. Rienäcker: Z. anorg. allg. Chem. **153**, 276 (1926); vgl. diese Z. **71**, 66 (1927).

Prof. G. GopalaRao, D. Sc., Andhra University, J. V. D. College of Science & Technology, Waltair (Südindien).

Aus dem physikalischen Institut der Pharmazeut. Fak.-Universität Belgrad.

Das Chinolin als Fluorescenzindicator.

Von

Sreten Šljivić, Ilija Burić und Kosta Nikolić.

(Eingegangen am 22. November 1954.)

Wie schon vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet wurde, zeigen die meisten sauren Lösungen, denen man kleine Mengen von Chinolin beigemischt hat, eine starke blaue Fluorescenz im UV-Licht, wogegen die basischen Lösungen nach Chinolinzusatz nicht fluorescieren. Daraus wurde geschlossen, daß man das Chinolin als Fluorescenzindicator werde verwenden können[1]. Im folgenden sollen einige nähere Angaben über die Indicatoreigenschaften des Chinolins gemacht werden.

Schon 10^{-6} g Chinolin je ml verdünnter Säure zeigen eine deutliche Fluorescenz. Das Optimum der Fluorescenz wird bei einem Gehalt von 10^{-4} g/ml Chinolin erreicht. Die Fluorescenzfarbe ist hellblau (4250 bis 5700 Å). Zum Titrieren löse man 1 ml Chinolin in Äthanol und mische von dieser Lösung der zu titrierenden Flüssigkeit so viel bei, daß annähernd die Konzentration von 10^{-4} g/ml erreicht wird. In manchen Fällen, besonders bei der Titration von verdünnten Säuren, genügt es, etwas Chinolin mit Wasser umzurühren, zu filtrieren und einige Tropfen dieser Chinolinlösung als Indicator zu verwenden. Die Chinolinmenge ist dann in der zu titrierenden Lösung so gering, daß sich etwaige Korrekturen wegen des Säureverbrauchs von Chinolin selbst erübrigen. Die Titration wird in einem dünnwandigen Glas vorgenommen, das direkt vor das Schwarzglasfilter einer Quecksilberquarzlampe gestellt wird. Das Verschwinden der Fluorescenz, wenn Säure mit Base, oder der Beginn des Leuchtens, wenn mit Säure titriert wird, kennzeichnen das Ende der Titration. Es ist manchmal vorteilhaft, zwischen dem Beobachter und dem Titriergefäß ein blaues Filter oder eine Küvette mit verdünnter Natriumnitritlösung aufzustellen. Dadurch wird das Verfolgen der Titration erleichtert, und verhindert, daß die Augen infolge des reflektierten lästigen UV-Lichtes ermüden, was bei längerem Arbeiten vorkommt. Die Flüssigkeit im Titriergefäße wird während der Titration stets gerührt.

Gefärbte Lösungen, bei denen man Farbenindicatoren nicht verwenden kann, können ebenfalls mit Chinolin titriert werden. Ausgenommen sind Lösungen von dunkelgelber Farbe, da von dieser das Fluorescenzlicht absorbiert wird. Saure Lösungen, die mit Chinolin einen Niederschlag ergeben, können mit diesem Indicator nicht titriert werden. Auch für die Titration der Weine scheint uns das Chinolin nicht geeignet zu sein.

Versuchsergebnisse.

A. Anorganische Säuren. — Wir haben zunächst die Brauchbarkeit des Chinolins als Indicator im Vergleich mit Phenolphthalein und m-Nitrophenol untersucht, weil die Umschlagsintervalle dieser Indicatoren dem Umschlagsintervall des Chinolins am nächsten liegen, das nach unseren Versuchen bei p_H 6.2—7.2 liegt. Die verbrauchten Mengen von Säure oder Base stimmen bei Verwendung des m-Nitrophenols oder des Chinolins als Indicator immer auf 0,1 ml überein. Die mit Phenolphthalein erhaltenen Zahlen waren meist um Beträge in der zweiten Dezimale größer als diejenigen mit Chinolin.

Die Titrationen führten wir mit Chlorwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Schwefel- und Salpetersäure durch. Als Base verwendeten wir immer NaOH, obwohl auch andere Basen — NH_4OH und besonders $Ba(OH)_2$ — gebraucht werden können. Bei vielen vorgenommenen Messungen stimmten die verbrauchten Mengen von Alkali oder Säuren miteinander ebensogut wie bei Verwendung anderer Indicatoren. Es ist bei den erwähnten Säuren und NaOH gleichgültig, ob Säure oder Base titriert wird. Das Verschwinden oder das Auftreten der Fluorescenz ist in beiden Fällen sehr deutlich. Konzentrierte Salzsäure und besonders Jodwasserstoffsäure können aber nicht mit Chinolin titriert werden, weil diese Säuren, wie schon früher betont wurde, die Fluorescenz auslöschen. Aber schon in zehntelnormaler Lösung von HCl und in noch verdünnterer Lösung von Jodwasserstoffsäure ist die Fluorescenz sehr deutlich. Die Empfindlichkeit des Indicators läßt die Titration sehr verdünnter Lösungen zu. Das gilt im gleichen Maße für alle Mineralsäuren.

Das destillierte Wasser kann manchmal auf Zusatz einiger Tropfen wäßriger Chinolinlösung fluorescieren, doch tritt diese Fluorescenz nicht ein, wenn man aus dem Wasser CO_2 durch Sieden beseitigt.

Das Umschlagsintervall des Chinolinindicators wurde durch viele p_H-Messungen bestimmt, die nach beendeten Titrationen mit einem p_H-Meter vorgenommen wurden.

B. Organische Säuren. — *Verwendung von Polaroiden.* Unter Verwendung von NaOH wurde die Titration von folgenden organischen Säuren versucht: Ameisen-, Citronen-, Essig-, Milch-, Oxal- und Weinsäure. Da fast alle diese Säuren schon selbst in gleichem Spektralgebiet wie die Chinolinlösung fluorescieren, ist ihre Titration mit diesem Fluorescenz-

indicator erschwert, wenn nicht unmöglich. Man kann sich manchmal helfen, indem man entweder verdünnte Lösungen titriert, die kaum fluorescieren, oder indem man bei den Titrationen zwei Gefäße verwendet, von denen das eine nur die reine Säurelösung enthält. Auf folgende Art kommt man in allen Fällen zum Ziel: Das Gefäß mit der zu titrierenden Säure wird durch zwei Polaroide* beobachtet. Einer von diesen wird so lange gedreht, bis das Fluorescenzlicht, das von der Säure selbst herrührt, vollkommen gelöscht ist. Fügt man jetzt das Chinolin zu, so wird das Gesichtsfeld wieder erhellt und man sieht die Flüssigkeit in dem Glase, und besonders deren Oberfläche deutlich. Am Ende der Titration mit der Base wird das Gesichtsfeld wieder dunkel. Die Verwendung von Polaroiden erwies sich als nützlich nicht nur in den Fällen, in denen die eigene Fluorescenz das Verfolgen der Titration wirklich stört, sondern immer, wenn visuell ein Unterschied in der Stärke des Fluorescenzlichtes festzustellen war. Das Verschwinden des Fluorescenzlichtes ist im allgemeinen leichter und sicherer zu bemerken als sein Erscheinen. Bei den oben erwähnten organischen Säuren sowie bei trüben und gefärbten Flüssigkeiten haben wir aber durch Zufügung der Base zu den sauren Lösungen öfter bessere Resultate erzielt.

Das Chinolin ist also wegen seiner Empfindlichkeit und der günstig liegenden Umschlagsintervalle ein für viele Zwecke gut geeigneter Fluorescenzindicator.

Literatur.

[1] Šljivić, S., diese Z. **143**, 113 (1954).

Prof. Dr. S. Šljivić, Kopernikova 5, Belgrad (Jugoslawien).

Aus der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart.

Die gravimetrische Bestimmung von Blei mit disubstituierten Dithiocarbaminaten.

Von

E. Bremanis, L. Schaible und K. G. Bergner.

(Eingegangen am 2. Dezember 1954.)

A. Carbat als Gruppenreagens.

Nach K. Gleu und R. Schwab[1] sind disubstituierte Dithiocarbaminate (kurz „Carbate" genannt) als Gruppenreagenzien zu Metallfällungen

* Die Polaroide werden hier an Stelle der Nicolschen Prismen angewendet. Sie ermöglichen wie diese eine beliebige Schwächung des einfallenden Lichtes, haben aber den Vorteil, daß sie wegen ihrer großen Oberfläche die Beobachtung des ganzen Titrationsgefäßes gestatten.

geeignet. Die genannten Autoren haben das Verhalten sämtlicher Metalle gegenüber diesen Reagenzien geprüft. Es werden gefällt:

1. In natronalkalischer tartrathaltiger Lösung ($p_H \sim 14$): Co^{III}, Ni, Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Tl, Pb, Pt-Metalle.

2. In ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung ($p_H \sim 9$) außer den vorher genannten Metallen noch: Mn^{II}, Mn^{III}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Zn, In, Sn^{II}, Sb^{III}, Bi, Te^{IV}.

3. In essigsaurer tartrathaltiger Lösung ($p_H \sim 5$): V^{IV}, V^{V}, Nb, Cr^{III}, Mo^{VI}, U^{VI}, Ga, Sn^{IV}, As^{III}, Se^{VI}.

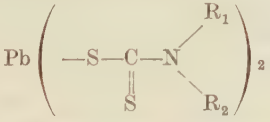
4. Bei As^{V}, Sb^{V} und Fe^{III} treten in der Hitze in schwach ammoniakalischer bzw. schwach saurer Lösung langsam unvollständige Fällungen ein.

Die übrigen Metalle, Erdalkalien, seltene Erden, Ti, Zr, Th, U^{IV}, Ta, W, Re, Al, Ge, Se^{VI}, werden nicht als Carbate gefällt. Nach den Angaben von Gleu und Schwab lassen sich die Elemente der oben angeführten Gruppen 1 bis 4 scharf von den übrigen Metallen trennen. Der Vorzug dieser Trennung liegt im Vermeiden des Schwefelwasserstoffes. Die abfiltrierten Carbatfällungen lassen sich bequem durch Kochen mit Säuren zerlegen und können dann nach den üblichen Verfahren weiter verarbeitet werden. Ebenso kann der Überschuß des Fällungsmittels im Filtrat durch Kochen mit Säuren, eventuell unter Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd, zerstört werden.

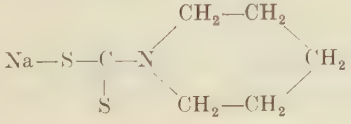
B. Carbat als Spezialreagens auf Blei und Thallium.

Versuche zeigten, daß nach einem Zusatz von Alkalicyanid die Metalle der vorher angeführten Gruppen 1 und 2 mit Ausnahme von Blei und Thallium nicht mehr als Carbate ausfallen. Damit ist eine neue Trennungsmöglichkeit des Bleis von fast allen in der praktischen Analyse vorkommenden Metallen gegeben.

Weiter konnte festgestellt werden, daß Bleicarbate selbst schon eine geeignete Wägungsform mit äußerst günstigem Faktor darstellen. Bleicarbate haben folgende allgemeine Formel:



Als Fällungsmittel wurde vorzugsweise das von Gleu und Schwab als Natrium-p-carbat bezeichnete Carbat benützt, das sich nach ihrer Vorschrift sehr einfach und in guter Ausbeute darstellen läßt und folgende Zusammensetzung besitzt:



Für Blei-p-carbat errechnet sich ein Molekulargewicht von 527,77 und ein Umrechnungsfaktor von 0,3926, der in Einklang mit den Versuchsergebnissen steht.

Außerdem wurden Bleibestimmungen unter Benützung des als Reagens auf Kupfer und Zinn verwendeten Natriumdiäthyldithiocarbaminats durchgeführt. Die bei gleicher Arbeitsweise erzielten Ergebnisse waren ebenfalls gut. Der Umrechnungsfaktor beträgt hier 0,4113.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Blei als Carbat neben As, Sb, Sn, Cu, Fe, Zn, Co und Ni.

Reagenzien: Weinsäure, p. a. fest; Natronlauge, 33%ig; Kaliumcyanid, fest; wäßrige Natrium-p-carbatlösung, 10%ig. *Waschflüssigkeit:* wäßrige Natrium-p-carbatlösung, 1%ig. (Die beiden letzten Lösungen sind stets frisch herzustellen und zu filtrieren.)

Zu der Lösung eines Bleisalzes oder einer bleihaltigen Legierung gibt man auf je 0,1 g Metall (sämtliche Schwermetalle inbegriffen) etwa 1,0 g Weinsäure, neutralisiert mit 33%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein und fügt darauf zu je 100 ml Lösung noch weitere 10 ml Natronlauge hinzu. Dann werden 1 bis 2 g Kaliumcyanid, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und unter Umrühren das Fällungsreagens zugegeben. Man benötigt für 0,1 g Blei etwa 10 ml Fällungsreagens.

Bei sehr kleinen Bleimengen (bis zu 1 — 2 mg) entsteht zunächst eine opalisierende Trübung, die nach etwa 5 min langem Stehen und häufigem Umrühren deutlich kristallin wird. Bei größerem Bleigehalt ballt sich der rein weiße Niederschlag sofort zu feinen Kristallnädelchen zusammen. Man filtriert nach 10 min langem Stehen durch Porzellanfiltertiegel A2, wäscht 8 bis 10mal mit kleinen Mengen der Waschflüssigkeit und zum Schluß 3mal mit wenig Wasser nach und trocknet 1 Std lang bei 110—130°C. Erfaßbar sind Bleimengen bis zu 2 mg. Dabei stören Acetat-, Nitrat-, Sulfat- und Chlor-Ionen nicht.

C. Störungen durch Cadmium, Silber, Wismut, Quecksilber und Magnesium.

Quecksilber läßt sich durch die Carbatmethode nicht quantitativ von Blei abtrennen, da es selbst bei stärkerer Cyanidkonzentration nach kurzem Stehen als gelbes Oxyd ausfällt. Ebenso fällt auch Magnesium trotz Zugabe von Tartrat-Ionen in der stark alkalischen Lösung zum Teil als Hydroxyd aus. Cadmium, Silber und Wismut werden bei der Bleifällung mehr oder weniger mitgefällt, so daß bei Anwesenheit von Silber und Cadmium Fehler bis zu 2%, bei Anwesenheit von Wismut zum Teil noch etwas größere Fehler auftreten. Auch durch höhere Cyanidkonzentrationen lassen sich Silber und Cadmium nicht quantitativ in Lösung halten. Dagegen führt eine einmalige Umfällung nach der weiter unten angegebenen Vorschrift zum Ziel. Schwieriger gelingt die Trennung von Wismut. Nach Gleu und Schwab fällt Wismut zwar nur in ammoniakalischer Lösung ($p_H \sim 9$) bei Anwesenheit von Tartrat quantitativ als Carbat aus. In stärker alkalischer, natronalkalischer Lösung findet aber trotzdem bei Verwendung *neutraler* wäßriger Carbatlösung als Fällungs-

reagens eine teilweise Ausfällung statt, was die Autoren durch örtliche Alkalitätsverringerung erklären. Diese Wismutfällung löst sich auch im Überschuß von Natronlauge nicht mehr und macht zunächst die Bestimmung von Blei neben größeren Wismutmengen unmöglich. Man kann aber das unerwünschte Mitfallen von Wismut bei Anwesenheit kleinerer Wismutmengen (bis zu 5 mg Bi in 100 ml Lösung) durch einen Kunstgriff verhindern, indem man der Carbatlösung soviel Natronlauge zusetzt, daß sie etwa normal an Natronlauge ist. Eine quantitative Trennung des Bleis von *größeren* Wismutmengen läßt sich aber in dieser Weise nicht erzielen, was sich schon an der gelblichen Farbe des Niederschlags erkennen läßt (Wismut-p-carbat ist gelb). Die Trennung gelingt jedoch auch hier durch einmaliges Umfällen des Niederschlags, wobei immer das alkalische Fällungsreagens angewandt wird.

Vorschrift zur Bestimmung von Blei neben Cadmium, Silber und Wismut unter Umfällen des Bleicarbats.

Reagenzien: Weinsäure, p. a. fest; Natronlauge, 33%ig; Kaliumcyanid, fest; wäßrige Carbatlösung, 1%ig und 10%ig; natronalkalische (normal an NaOH) Carbatlösung, 10%ig; Salpetersäure, 30%ig.

Vorschrift: Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cadmium und Silber wird der nach der allgemeinen Vorschrift gefällte Carbatniederschlag filtriert, etwa 10mal mit 1%iger Carbatlösung ausgewaschen und Filter samt Niederschlag mit Salpetersäure bis zum Verschwinden der nitrosen Gase gekocht. Dann wird vom Filterbrei abfiltriert, quantitativ mit Wasser ausgewaschen und das Blei nochmals nach der allgemeinen Vorschrift gefällt.

Bei Anwesenheit von Wismut wird sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Fällung die natronalkalische Carbatlösung verwendet. Das Lösen der ersten Fällung erfolgt wie bei Cadmium und bei Silber angegeben ist.

D. Versuchsergebnisse.

1. Blei aus reinen Bleisalzlösungen.

Verwendet wurden Lösungen von reinstem Blei (angegeben 99,9% Pb) in verdünnter Salpetersäure, und Lösungen von reinstem Bleiacetat, $[Pb(CH_3COO_2)_2]\cdot 2\,H_2O$, p. a. „Merck". Ihr Bleigehalt wurde nach der Sulfatmethode kontrolliert.

Tabelle 1.

Versuch	Pb gegeben mg	Pb-p-Carbat gefunden mg	Pb gefunden mg	Fehler mg	Fehler %
1	282,6	719,4	282,4	— 0,2	— 0,1
2	70,6	179,8	70,6	0	0
3	14,1	36,3	14,2	+ 0,1	+ 0,7
4	$6,6_3$	16,9	$6,5_2$	— 0,1	— 1,5
5	$4,3_5$	11,0	$4,3_6$	0	0
6	$4,3_5$	11,0	$4,3_2$	0	0
7	$2,1_8$	5,8	$2,2_8$	+ 0,1	+ 5

2. Blei neben Zinn, Antimon, Kupfer und Arsen.

Verwendet wurde eine Normalprobe von Weißmetall folgender Zusammensetzung: Sn 79,26%; Sb 12,17%; Cu 5,45%; Pb 2,94%; Fe 0,04%; As 0,12%; Ni 0,02%; Zn 0,01%. Die Metallspäne wurden in Königswasser gelöst. Zu den Versuchen 4 und 5 der Tab. 2 wurden zusätzlich Bleisalzlösungen zugegeben.

Tabelle 2.

Versuch	Einwaage g	Pb zugesetzt mg	Pb gegeben mg	Pb-Carbat erhalten mg	Pb gefunden mg	Pb gefunden % der Legierung	Abweichung mg	Abweichung %
1	0,6299	0	18,5	47,4	18,6	2,95	+ 0,1	+ 0,5
2	1,2319	0	36,2	92,1	36,2	2,94	0	0
3	1,0028	0	29,5	74,8	29,4	2,93	— 0,1	— 0,3
4	1,0689	54,4	85,8	218,1	85,6	—	— 0,2	— 0,2
5	1,0591	108,8	139,9	357,9	140,5	—	+ 0,6	+ 0,4

3. Blei neben Zink, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel.

In Versuch 1 der Tab. 3 wurden 0,2 g Mangan, 0,1 g Eisen und 0,2 g Zink (als Sulfate gelöst), in Versuch 2 0,05 g Nickel (als Sulfat) und Versuch 3 0,1 g Kobalt (als Nitrat) zu Bleisalzlösungen bekannten Gehaltes zugegeben.

Tabelle 3.

Versuch	Pb gegeben mg	Pb-Carbat gefunden mg	Pb gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
1	54,4	139,0	54,6	+ 0,2	+ 0,4
2	53,3	135,9	$53,3_3$	0	0
3	53,3	135,7	$53,2_8$	0	0

4. Blei neben Wismut.

In Versuch 1 der Tab. 4 wurde eine Wismutlegierung von bekanntem Gehalt (74,3% Blei, 25,7% Wismut) verwendet. Da in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wurde, mußte der Carbatniederschlag nicht umgefällt werden. In den Versuchen 2, 3 und 4 wurden zu Bleisalzlösungen bekannten Gehaltes Wismutnitratlösungen zugesetzt. Der gelbliche Niederschlag wurde nach der unter C angegebenen Methode umgefällt.

Tabelle 4.

Versuch	Einwaage g	Pb gegeben mg	Pb-Carbat gefunden mg	Pb gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
1	0,0222 Legierg.	16,5	41,9	16,4	— 0,1	— 0,6
2	0,0635 Bi	27,2	68,7	27,0	— 0,2	— 0,7
3	0,150 Bi	27,2	69,0	27,1	— 0,1	— 0,4
4	0,200 Bi	27,2	68,9	27,0	— 0,2	— 0,7

5. Blei neben Cadmium und Silber.

In den Versuchen 1 und 2 der Tab. 5 wurden Cadmiumacetatlösungen zu Bleisalzlösungen bekannten Gehaltes zugesetzt. In den Versuchen 3 und 4 wurden

Silbernitratlösungen den Bleisalzlösungen zugefügt. Die Niederschläge wurden nach der unter C angegebenen Methode umgefällt.

Tabelle 5.

Versuch	Einwaage g	Pb gegeben mg	Pb-Carbat gefunden mg	Pb gefunden mg	Abweichung mg	Abweichung %
1	0,16 Cd	54,4	139,0	54,6	+ 0,2	+ 0,4
2	0,26 Cd	27,2	69,1	27,1	— 0,1	— 0,4
3	0,20 Ag	27,0	68,6	26,9	— 0,1	— 0,4
4	0,40 Ag	27,0	69,3	27,2	+ 0,2	+ 0,7

E. Anwendung der Carbatmethode nach Abtrennung des Bleis als Thioharnstoffverbindung.

Wird das Blei nach Mahr und Ohle als Bleinitrat-Thioharnstoffkomplex von anderen Metallen getrennt, so kann das Filtrat zur Bestimmung anderer Metalle herangezogen werden. Auch dieser Trennung läßt sich die Bleibestimmung als Carbat anschließen: Man löst die Bleikomplexverbindung in Wasser unter Zugabe von wenig verdünnter Salpetersäure und puffert durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat. Das Blei kann dann sofort als Carbat gefällt werden, ohne daß die Anwesenheit von Thioharnstoff stört.

Zusammenfassung.

Eine neue gravimetrische Bestimmung von Blei neben anderen Schwermetallen durch Fällung mit Dithiocarbaminaten wird beschrieben. Die angegebene Bestimmungsmethode ist wesentlich schneller durchzuführen als die klassische Sulfatfällung und erfaßt Bleimengen bis zu 2 mg sehr genau. Dabei stören folgende Schwermetalle nicht: As, Sb, Sn, Cu, Co, Ni, Fe, Zn. Bei Anwesenheit von Cd, Ag und Bi ist der Niederschlag umzufällen. Thallium fällt stets quantitativ mit aus. Quecksilber und Magnesium stören die Bestimmung. Das Verhalten von Gold und Platin-Metallen wurde nicht untersucht.

Literatur.

[1] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951).

Prof. Dr. K. G. Bergner, Stuttgart-N, Kienestraße 18.

Aus dem Forschungslaboratorium der Ondal GmbH., Hünfeld Hessen
(Leiter: Dipl.-Ing., Dr. techn. H. Freytag).

Zur Reaktion von Polyvinylchloridpolymeren mit Pyridin.

Von
Hans Freytag.

(Eingegangen am 8. Dezember 1954.)

Von H. Wechsler[6] wurde eine Farbreaktion von Polyvinylchloridpolymeren (PVC) mit Pyridin in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge als charakteristischer Nachweis beschrieben. Bei Zusatz von 0,5 ml einer 2%igen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol zu 5 ml einer kochenden, 0,1%igen PVC-Lösung in Pyridin tritt eine braune bis schwarze Färbung auf und während einigem Stehen fällt ein brauner Niederschlag aus.

Der Autor versuchte auch eine Deutung der Reaktion. Es sollen durch Austritt von Chlorwasserstoff konjugierte Doppelbindungen entstehen, ferner soll ein Abbau des Polymeren stattfinden und es soll zur Bildung eines Isocyaninfarbstoffes kommen. Es ist hier nicht beabsichtigt, diese Deutungsversuche zu diskutieren; Umsetzungen quaternärer Pyridiniumverbindungen — in erster Stufe handelt es sich sicher um das von Wechsler postulierte N-Vinylpyridiniumchlorid — sind kompliziert und es gibt sicher verschiedene Reaktionswege. Einer wurde offenbar nicht berücksichtigt, nämlich die Aufspaltung dieser quaternären Pyridinium-Verbindung zum *Glutacondialdehyd* bzw. zu seinem *Natriumenolat*, obwohl Wechsler die Einwirkung verschiedener Verbindungen, wie z. B. Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Chloroform usw. auf Pyridin mit nachfolgendem Zusatz von methanolischer Natronlauge untersuchte. Zum Beispiel Chloroform spaltet mit Lauge das Pyridin sehr leicht zum enol-Glutaconaldehyd, wie A. Treibs[5] zeigen konnte. Es gibt aber noch andere ältere[4, 7] und neuere Beispiele[2], auch die von mir gefundene photochemische Pyridinspaltung[1] zum Ammoniumenolat des Glutaconaldehyds gehört hierher. Die erwähnte denkbare Entstehung von Natriumenolat des Glutaconaldehyds besitzt nun insofern praktisches Interesse, als dadurch der PVC-Nachweis sich vielleicht charakteristischer gestalten läßt.

Versuchsteil.

1. Reagenzien: Pyridin (zur Papierchromatographie E. Merck). — β-Naphthylaminlösung. 0,1 g β-Naphthylamin rein (Merck) wird in 100 ml 1:4 verdünnter Schwefelsäure gelöst. — Methanolische Natronlauge. 2 g Natriumhydroxyd werden

in 100 ml Methanol p. a. (Merck) gelöst. — Amylalkohol p. a. (Merck). — Polyvinylchlorid Marke F und Marke G (Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen).

2. Ausführung der Reaktion: 1—5 ml einer etwa 0,1%igen Lösung von PVC in Pyridin erhitzt man etwa 1 min lang zum Sieden. Man fügt 0,4—2 ml der methanolischen Natronlauge zu, worauf sich die Lösung dunkelbraun färbt. Von diesem Reaktionsgemisch versetzt man 0,1—0,5 ml mit 0,4—2,0 ml schwefelsaurer β-Naphthylaminlösung und überschichtet sofort mit 1—5 ml Amylalkohol. Nach kräftigem Durchschütteln im passenden Scheidetrichter läßt man 4 Std stehen. Ist PVC vorhanden, so beobachtet man eine deutliche *Rosafärbung der Amylalkoholschicht*. Diese schüttelt man mit 4—20 ml 1 n Natronlauge. Die amylalkoholische Lösung schlägt sofort nach Gelb um. Man entfernt die Lauge und schüttelt die gelbe amylalkoholische Lösung mit 4—20 ml 1 n Schwefelsäure. Das Gelb schlägt sofort wieder nach der ursprünglichen Färbung um. Diese Reaktion ist kennzeichnend für die Anwesenheit von PVC.

Es empfiehlt sich immer, um Fehlbeobachtungen auszuschalten und die beweisende Färbung eindeutig erkennen zu können, mit den gleichen Reagenzien unter gleichen Bedingungen zwei Kontrollprüfungen durchzuführen. Die eine, bei der Pyridin ohne PVC verwendet wird, die andere, bei der man β-Naphthylamin fortläßt. Rosafärbung der Amylalkoholschicht mit dem charakteristischen Umschlag von Rosa nach Gelb und zurück darf nicht auftreten.

Lösungen mit weniger als 0,1 g PVC in 100 ml Pyridin geben nur schwach gelbliche Färbungen nach Zusatz von methanolischer Lauge und der Glutaconaldehydnachweis unterbleibt.

Die Verwendung anderer primärer aromatischer Amine, wie Dimethyl-p-phenylendiamin, p-Phenylendiaminsulfosäure, Aminophenol-2-sulfosäure, o-Aminobenzoesäure, p, p-Diaminodiphenylamin eignen sich nicht für den Nachweis. Nur Benzidin läßt sich gerade noch gebrauchen. Es überrascht dies kaum, denn frühere Untersuchungen[3] zeigten, daß im allgemeinen eine besonders intensive *rote* Färbung vom Kondensationsprodukt des Glutacondialdehyds mit β-Naphthylamin gegeben wird. Die anderen Pentamethinfarbstoffe sind, besonders in Verdünnungen, gelb und daher wenig kennzeichnend.

Zusammenfassung.

Die Wechslersche Reaktion auf Polyvinylchloridpolymere (PVC) mit Pyridin, durch die in Gegenwart methanolischer Natronlauge auftretende Braunschwarzfärbung der Lösung gekennzeichnet, daher aber nur im Rahmen dieser Bedingungen charakteristisch, beruht auf einer Reihe von Spaltungsvorgängen, die, wie wahrscheinlich gemacht werden konnte, zum Teil zum Glutacondialdehyd (Natriumenolat) als Zwischenprodukt führen. Dadurch ist zugleich eine Verschärfung des PVC-Nachweises möglich, indem man den Glutacondialdehyd in saurer Lösung mit β-Naphthylamin kondensiert, den entstandenen Pentamethinfarbstoff mit Amylalkohol extrahiert und dessen Umschlag von Rot nach Gelb und wieder nach Rot mit Lauge und Säure zur weiteren Charakterisierung heranzieht.

Literatur.

[1] Freytag, H.: J. prakt. Chem. [2] **139**, 44 (1934). — [2] Freytag, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1995 (1934); diese Z. **111**, 385 (1938). [3] Freytag, H., u. W. Neudert: J. prakt. Chem. [2] **125**, 15 (1932). — Freytag, H.: J. prakt. Chem. [2] **136**, 193 (1933). — [4] König, W.: J. prakt. Chem. [2] **69**, 105 (1904). [5] Treibs, A.: Liebigs Ann. Chem. **497**, 297 (1932). [6] Wechsler, H.: J. Polymer. Sci. **11**, 233 (1953). — [7] Zincke, Th.: Liebigs Ann. Chem. **330**, 361 (1904); **333**, 340 (1904).

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstraße 13.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Waldemar Koglin: *Kurzes Handbuch der Chemie. Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, III. u. IV. Teilband. L—Z*, Seite 929 bis 1805. — *Ergänzungsband. Arbeitstabellen für das Laboratorium und den Betrieb und die Register der Raumgruppen, Bruttoformeln (Prozenttabellen), Wichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte und Lichtbrechungsindices.* 387 Seiten. Verlag Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1954.

Da über den Inhalt des kurzen Handbuches der Chemie beim Erscheinen des I. Bandes in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet wurde[1], ist über den III. und IV. Teilband nur zu erwähnen, daß er erschienen ist und in gleicher Weise wie im I. Band die Worte L—Z behandelt. Jedoch ist wenig später noch ein Ergänzungsband erschienen, der eine Fülle einzelner Angaben enthält, die für den Chemiker sowohl im Laboratorium als auch im Betrieb von Interesse sind. Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auf alle Einzelheiten, die in diesem Buch wiedergegeben sind, näher einzugehen. Es seien daher nur einzelne Stichworte mitgeteilt, um dem Leser einen Anhalt über die Mannigfaltigkeit des Inhaltes zu geben: Periodisches System, Wertigkeiten der Elemente, Isotope, Zerfallsreihen der natürlichen Elemente, Kristallgeometrie, Härteskalen, Atomrefraktionen, Spektroskopie (Standardwellenlängen für die rote Cadmiumlinie), Volumenbestimmung von Glasgefäßen, Umrechnung der Aerometerablesungen, Thermoelemente, Gefrierpunktserniedrigung, Faktoren und Logarithmen für die Auswertung der quantitativen Analyse, Gasanalyse, Indicatoren, p_H-Werte, Redoxindicatoren, Pufferlösungen usw. Ferner ist in diesem Band ein ausführlicher mathematischer Anhang enthalten, in dem sich neben Logarithmen der Zahlen 100—1200 zahlreiche Formeln und Tabellen befinden, die für den Benutzer von Interesse sind. In einem weiteren Abschnitt wird die Umrechnung verschiedener Maßeinheiten erörtert. Ein ausführliches Sachregister beschließt den Band. Es ist wie folgt untergeteilt: Raumgruppen, Bruttoformeln, Wichte, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Lichtbrechungsindices. Schon allein dieses Register ist für jeden Benutzer der Bände I—III/IV des Werkes von ganz besonderem Wert und erleichtert seine Benutzung wesentlich. Darüber hinaus erspart der sonstige Inhalt dieses Ergänzungsbandes zahlreiche Nachschlagewerke. Auch dieser Band wird sich daher in kurzer Zeit viele Freunde erwerben.

[1] Vgl. diese Z. **136**, 118 (1952); **139**, 279 (1953).

Gerhard Hesse und Herbert Weil: *Michael Tswetts erste chromatographische Schrift.* Woelm-Mitteilungen AL 8. 37 Seiten und 2 Abbildungen. M. Woelm, Fabrik chemisch-pharmazeutischer Präparate, Eschwege, 1954.

Bei der Bedeutung, welche die chromatographische Analyse gewonnen hat, wird es jedem geschichtlich Interessierten eine Freude sein, die in den Veröffentlichungen der Warschauer Naturforschenden Gesellschaft, XIV. Jahrgang, Biologische Abteilung, Abhandlung Nr. 6 (1903) erschienene Arbeit von M. S. Tsvet: Über eine neue Kategorie von Adsorptionserscheinungen und ihre Anwendung in der biochemischen Analyse im I. Abschnitt des Bändchens in deutscher Übersetzung kennen zu lernen. Der II. Abschnitt beschäftigt sich mit Erläuterungen zu dieser Arbeit, wobei die Fortschritte, die durch diese Arbeit erzielt wurden, näher erörtert werden. Im III. Abschnitt sind biographische Angaben über Tsvet zusammengestellt. Ein in Faksimile gebrachter Lebenslauf und ein Lichtbild von Tsvet ergänzen diese Angaben. Auch der Botaniker wird dankbar diese Schrift begrüßen.

Große Sowjet-Enzyklopädie, Reihe Chemie 4: Alchemie, Analytische Chemie, Physikalisch-chemische Analyse. 54 Seiten mit 5 Abbildungen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig 1953. Preis brosch. 1,40 DM.

Der Abschnitt „Alchemie" ist von N. A. Figurowski, der Abschnitt „Analytische Chemie" von J. A. Kljatschko und der Abschnitt „Physikalisch-chemische Analyse" von S. A. Pogodin geschrieben.

Die Literaturangaben, die sich am Schluß jedes Berichtes befinden, beziehen sich vorwiegend auf russische Arbeiten. Von Interesse für den Leser dieser Zeitschrift sind daher vor allem die Hinweise auf die Tätigkeit und Bedeutung russischer Forscher auf den genannten Gebieten.

Wolfgang Telle unter Mitarbeit von Johannes Grosser: *ABC der Laboratoriumsgeräte,* 134 Seiten mit 390 Abbildungen. Fachbuchverlag GmbH, Leipzig 1953.

In dem Buch sind in alphabetischer Reihenfolge die Geräte, die im Laboratorium verwendet werden, beschrieben und zeichnerisch wiedergegeben. Gleichzeitig werden dabei DIN-Angaben, weitere Daten sowie wichtige Literaturhinweise mitgeteilt. Das Buch enthält demnach sowohl für den Anfänger als auch für den Erfahrenen viel Wissenswertes, das hier leicht aufzufinden ist. Gegenüber den Katalogen der einzelnen Firmen besteht der Vorteil, daß nicht nur die in dieser Firma hergestellten Apparate und Geräte zu finden sind, sondern daß ein Gesamtüberblick gegeben wird. Durch die erwähnten Literaturhinweise besteht die Möglichkeit, sich näher über spezielle Apparaturen zu unterrichten.

Karl Erb: *Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz in der chemischen Industrie.* Als Monographie unverändert entnommen aus Winnacker-Weingaertner, Chemische Technologie Band 5. 39 Seiten mit 2 Abbildungen. Verlag Carl Hanser, München, 1954. Preis kartonniert 3,85 DM.

Nach kurzem Hinweis auf die Institutionen des Arbeitsschutzes werden zunächst die Verordnungen und Vorschriften für den Arbeitsschutz wie Reichsversicherungsordnung und die Gewerbeordnung besprochen. Die Besprechung ist so gegliedert, daß bestimmte Betriebsvorgänge hinsichtlich der Vorschriften dieser Verordnungen erörtert werden (z. B. Aufzüge, Acetylen und Carbidlagerung, brennbare Flüssigkeiten usw.). Ferner wird in einem Kapitel mit der Überschrift „aus dem Betriebsalltag" die Aufklärung der Belegschaft über den Arbeitsschutz, einige besonders oft vorkommende Unfallursachen, Hilfe bei der Durchführung des Arbeitsschutzes und schließlich der Gesundheitsschutz besprochen. Jedem, der sich schnell über die Verpflichtungen unterrichten will, die durch diese Vorschriften festgelegt sind, sei diese Zusammenstellung zur Durchsicht empfohlen. A. Gehring.

Gasanalyse. *Eine erweiterte Anwendungsmöglichkeit des Apparates nach* ORSAT gibt W. HUNSMANN[1] an. Man schaltet vor die Apparatur zwei Kühlfallen von 2 ml Fassungsvermögen (mit Zuleitungen), die auf −90 bzw. −145° C gehalten werden, und erreicht so, daß auch Olefine und Paraffine mit 2–4 Kohlenstoffatomen sicher erfaßt werden. Nacheinander werden die 3 Fraktionen dann zur üblichen Analyse gebracht. Am Beispiel der Bestimmung des Butylens und Propylens nebeneinander wird die Brauchbarkeit der Methode illustriert. Der Zeitbedarf beträgt 2–2½ Std.

J. J. MCMULLEN und O. J. STARK[2] beschreiben *für die Halbmikro-Gasanalyse* einen nach dem ORSAT-Prinzip arbeitenden Apparat. Weniger als 10 ml eines Gases lassen sich auf ± 0,2% genau durch Absorption in einem spezifischen Absorptionsmittel bestimmen. Die Gasbürette faßt 10 ml mit 0,02 ml-Teilung bzw. 5 ml mit 0,01 ml-Teilung, die Absorptionsgefäße bestehen aus einem mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen verschlossenen Reagensglas 22 × 175 mm, in dem sich ein mit Glasperlen gefülltes kleineres Glas 18 × 105 mm befindet, in welches das Gas zur Absorption gedrückt wird. Die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlensäure auf üblichem Wege wird beschrieben. K. BRODERSEN.

G. J. MINKOFF und N. V. V. PARTHASARTHI[3] empfehlen einen *Apparat zur Halbmikroanalyse von Gasen*, der eine Abänderung des Apparates von C. H. BAXTER

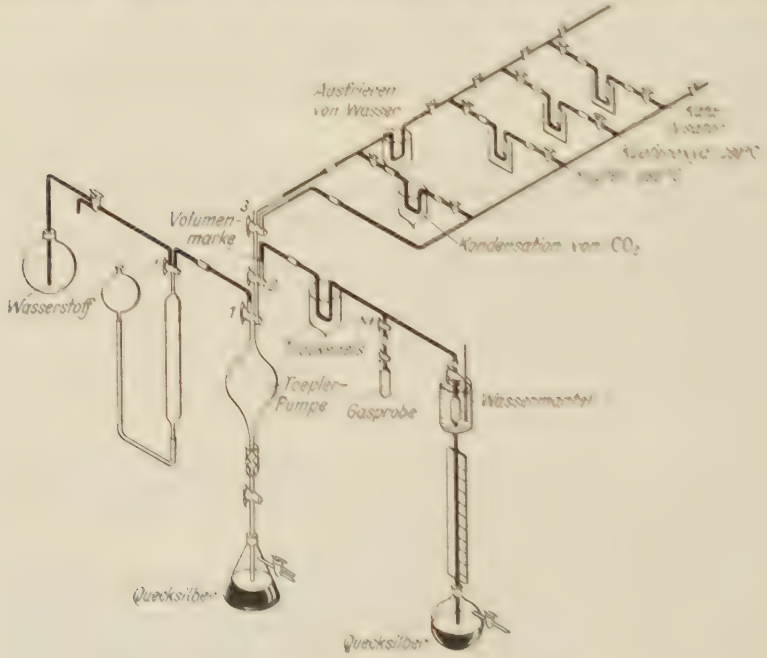


Abb. 1. Apparat zur Halbmikroanalyse von Gasen nach MINKOFF und PARTHASARTHI.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **26**, 437–439 (1954). Chem. Werke Hüls, Marl, Kr. Recklinghausen.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 856–860 (1954). Quartermaster Food & Container Inst., Armed Forces, Chicago, Ill. (USA).

[3] Analyst (London) **79**, 379–382 (1954). Imp. College Sci. Techn., London

und R. R. Baldwin[1] unter Verwendung der Arbeitsweise von L. K. Nash[2] ist. Das Wesentliche der Arbeitsweise ist, daß weder feste noch flüssige Absorbenten verwendet werden und auch kein Wasserstoff oder Sauerstoff für Verbrennungen beigemischt wird. Die grundlegenden Reaktionen sind die Oxydation von H_2 und CO durch Kupferoxyd bei 285° C, die Reduktion von O_2 durch Kupfer bei derselben Temperatur und die Oxydation von CH_4 bei 600° C an dem Katalysator von A. Arneil[3] (99% CuO + 1% Eisenoxyd mit einem Gehalt von 20% Kaolin). Gemessen werden die Drucke vor und nach den Reaktionen. Der verwendete Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Gasprobe von 3 ml wird bei M eingeführt. Sie wird mit Hilfe der Töplerpumpe durch eine Kältefalle mit CO_2-Schnee gesaugt, um jegliche Feuchtigkeit auszufrieren, und dann wird sie in das einfache Manometer geleitet, wobei das Quecksilber mit Hilfe von Hahn 2 bis zur Volumenmarke nachgesaugt wird. Man liest den Druck ab und die Temperatur im Wassermantel. Das Gas wird dann in die Töplerpumpe hinüberbefördert. Die Gasmenge wird so groß genommen, daß sich ein Druck von etwa 150 mm einstellt. Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Zunächst wird CO_2 durch 3maliges Durchleiten durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle entfernt. *Bestimmung von CO, H_2 und O_2.* Die Arbeitsweise hängt davon ab, ob O_2 im Überschuß vorhanden ist oder nicht. Bei überschüssigem O_2 leitet man über CuO bei 285° C. H_2 und CO verbrennen. Man entfernt CO_2 durch Ausfrieren in flüssiger Luft, H_2O in der Trockeneisfalle und liest nach jeder Stufe den Druck ab. Aus der Druckabnahme können die beiden Bestandteile berechnet werden. Der Gasrest (O_2, CH_4 und N_2) wird über Cu geleitet, um O_2 zu entfernen, dann über den Arneil-Katalysator um CH_4 zu verbrennen. Nach Entfernung von entstandenem CO_2 und Wasser hinterbleibt nur N_2, das durch Druckmessung direkt bestimmt wird. — Wenn das zu untersuchende Gas keinen O_2-Überschuß enthält, leitet man über frisch reduziertes Kupfer, wobei O_2 in H_2O und CO_2 übergeht, die wie oben gemessen werden. Dann verbrennt man wie oben H_2 und CO an CuO, friert wieder H_2O und CO_2 aus und mißt jedesmal. Die Ergebnisse sind auf ± 0,5% reproduzierbar.

G. H. Bush und R. J. Lonergan[4] beschreiben eine *verbesserte Methode der Mikrogasanalyse*, mit welcher die Analyse eines Gasgemisches in einem Volumen von etwa 0,1 ml mit der in der Makroanalyse üblichen Genauigkeit durchgeführt werden kann. Das Verfahren ist eine Modifikation der Arbeitsweise von T. C. Sutton[5], bei der in porösem Material aufgesaugte flüssige Absorptionsmittel verwendet werden, die aber zu Fehlern Anlaß geben können, weil sie das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber angreifen. Die Fehler werden bei Anwendung fester Absorptionsmittel vermieden. Als solche benutzen Verf.: Anhydron für H_2O, Natronasbest für CO_2, Silberoxyd für CO, Phosphorpentoxyd für NH_3 (und H_2O), gelben Phosphor für O_2, Kupfer(I)-chlorid-KOH für C_2H_2, Mangandioxyd-CuO für CO (H_2,CH_4). Der Apparat besteht hauptsächlich aus der Gasbürette, die ein etwa 65 cm langes, 0,5 mm weites dickwandiges Capillarrohr ist. Das eine Ende der horizontal liegenden Bürette ist mit einer Gummikappe verschlossen. Etwa 2,5 cm vor dem anderen Ende ist die Capillare rechtwinklig abgebogen und mit einer 4 mm weiten Capillare verschmolzen, die an der Verbindungsstelle zu einer kleinen als Reaktionsraum dienenden Kugel aufgeblasen ist. Die Bürette ist zusammen mit einer zweiten gleichartigen auf einer Glasskala mit Millimeterteilung befestigt. Die Enden an der Seite der Reaktionsräume tauchen in Quecksilber. Vor Beginn der Analyse werden die Büretten vollständig mit Quecksilber gefüllt. Dann

[1] J. chem. Soc. (London) **1942**, 26.
[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 505 (1946).
[3] J. Soc. chem. Ind. **53**, 891 (1934).
[4] Analyst (London) **79**, 371—379 (1954).
[5] J. sci. Instruments **15**, 133 (1938).

führt man die Gasprobe ein, mißt die Länge der Gasblase, drückt das Gas mit Hilfe der Gummikappe in den Reaktionsraum, bringt das Absorptionsmittel hinein, drückt zurück, mißt wieder die Länge, behandelt mit dem nächsten Absorptionsmittel usw. Die Einzelheiten mögen aus dem Original entnommen werden, in dem mehrere Abbildungen die Arbeitsweise erläutern.

J. Janák und K. Tesařík[1] beschreiben im Anschluß an frühere Arbeiten[2] ein Verfahren zur *Anreicherung von Helium, Neon sowie Wasserstoff*, um diese Gase dann durch *chromatographische Analyse trennen* und endgültig bestimmen zu können. Das Verfahren gestattet die quantitative Bestimmung von 10^{-3} bis 10^{-4} Vol% der Gase, ohne daß die Kohlenwasserstoffe vorher entfernt werden müssen und ohne daß der Reststickstoff mit metallischem Calcium gebunden werden muß. Helium und Neon können auf etwa 0,00002% genau erfaßt werden, bei der Bestimmung von 0,1—0,001% H_2 beträgt der Fehler etwa 10%. Das Verfahren wurde angewendet für die Bestimmung von *He und Ne in der Luft und in Erdgasen* sowie für die Bestimmung des *Wasserstoffs in Stickstoff oder Argon zur Glühlampenfüllung oder auch in Erdgasen*. — Das Anreicherungsverfahren besteht in der Absorption der begleitenden Gasbestandteile an Aktivkohle A bei niedriger Temperatur. Die unabsorbierten Anteile werden mit Hilfe einer Töpler-Pumpe abgesaugt, in einer Gasbürette gemessen, dann werden sie in einem kleinen Verbrennungsofen über glühendes CuO geleitet, wieder gemessen und schließlich chromatographisch analysiert. Bei der Bestimmung von *He und Ne in der Luft oder in Erdgas* kühlt man das etwa 4 g Aktivkohle A enthaltende Absorptionsgefäß auf —185° C ab, wobei unter Atmosphärendruck CH_4 vollständig, Stickstoff teilweise kondensiert wird. Bei kleinen He-Gehalten werden zweckmäßig zwei Absorptionsgefäße hintereinandergeschaltet, wobei im ersten Gefäß der Hauptteil der Begleitgase kondensiert, im zweiten Gefäß der Rest durch Adsorption zurückgehalten wird. — *Wasserstoff* läßt sich aus Aktivkohle bei —185° C nicht quantitativ abpumpen, die Verf. verwenden daher zur H_2-Bestimmung auf —78 bis —100° C (mit Trockeneis) gekühlte Aktivkohle.

Über die Trennung und Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Chromatographie bringt J. Janák[3] eine durch Messungen von Cyclopropan ergänzte deutsche Übersetzung seiner früheren Mitteilungen[4]. H. Kurtenacker.

Qualitative Analyse. P. Blanc und J. Racine[5] untersuchen die Fällungsbedingungen durch Schwefelwasserstoff für die Kationen Sn, Sb, As, Hg, Bi, Pb, Cu und Cd einzeln und in Mischung miteinander für den qualitativen Trennungsgang. Zur Fällung in Anwesenheit von As^V wird zunächst in die schwach saure Lösung H_2S eingeleitet, darauf wird etwa 10% des Volumens an konz. Salzsäure zugegeben und nun As ausgefällt. Wenn Bi neben As^V anwesend ist, wird erst in der Kälte und in schwach saurer Lösung eingeleitet; in 5 min ist dann Wismut (bzw. Sb^{3+} oder Sn^{4+}) quantitativ gefällt. Nach dem Filtrieren wird bei etwa 80° C die Hauptmenge des Arsens ausgeschieden, dann $^1/_{10}$ des Volumens an konz. Salzsäure zugegeben und weiter H_2S eingeleitet. Die Fällung von As^V verläuft auch in stark saurer Lösung sehr langsam ($^1/_4$ —$^1/_2$ Std und mehr). Es wird daher empfohlen, As^V nicht vollständig mit H_2S abzutrennen, sondern erst in der nächsten Gruppe nach dem Verfahren von Caron und Raquet[6] nachzuweisen.

[1] Chem. Listy **48**, 1051—1057 (1954) [Tschechisch]. Naphthaforsch.-Anst. Brünn (ČSR).

[2] Vgl. diese Z. **142**, 453—455 (1954); **143**, 442 (1954).

[3] Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 700—711 (1954). Inst. Erdölf., Brünn.

[4] Chem. Listy **47**, 1184, 1190 (1953); vgl. diese Z. **142**, 454 (1954).

[5] Chim. analytique **36**, 158—159 (1954).

[6] Tableaux d'analyse chimique qualitative. S. 35, Vuibert 1946.

Die Bedingungen für die Abtrennung von Phosphat als Zirkoniumphosphat in der qualitativen Analyse untersuchen D. J. Cole und D. W. Wilson[1]. Die Versuche zeigen, daß die Ausfällung in der Siedehitze vollständiger ist als in der Kälte. Schwankungen der Salpetersäurekonzentration zwischen 1 n und 8 n sind ohne Einfluß; die Konzentration an Salzsäure soll kleiner als 1 n sein. Ein Reagensüberschuß von über 25% wirkt störend. Unabhängig von der ursprünglichen Phosphatmenge bleiben 0,07 mg PO_4 ml in Lösung. Von den untersuchten Kationen werden bei einem Molverhältnis von PO_4 : Kation 4 : 1 mitgefällt: von Barium 10%, Eisen 7%, Magnesium 7%, Kobalt 6%, Chrom 0%. Bei den üblichen analytischen Konzentrationen und Mengenverhältnissen sind diese Verluste ohne Bedeutung. — Auf Grund der Untersuchungen wird folgendes Verfahren empfohlen: Zur Lösung, deren Konzentration an Salzsäure kleiner als 1 n sein soll, gibt man 0,2 g NH_4Cl/ml und eine 10%ige Lösung von Zirkoniumnitrat in n Salpetersäure, wobei ein größerer Überschuß zu vermeiden ist. Man zentrifugiert, wäscht einmal aus, gibt die Waschflüssigkeit zur Lösung und verarbeitet diese in üblicher Weise weiter. Das überschüssige Zirkon wird im Trennungsgang mit dem Eisen abgeschieden, dessen Nachweis es nicht stört. G. Denk.

Die Trennung mehrerer Ionen in einem Tropfen gelingt nach H. Weisz[2], wenn man den Tropfen auf Filtrierpapier bringt und nach Feigl mit Schwefelwasserstoff, den man am besten aus Zinksulfid und Schwefelsäure entwickelt, fixiert. Zur Entfernung der in Salzsäure löslichen Anteile dient eine *neue Methodik* unter Anwendung eines sogenannten „*Ringofens*". Dieser besteht aus einem vergoldeten Kupferblock von 55 mm Durchmesser und 35 mm Höhe, der eine Bohrung von 22 mm lichter Weite in der Mitte trägt. Der ganze Block wird elektrisch so geheizt, daß die Temperatur an der Oberfläche 105 C beträgt. Auf die Bohrung bringt man das Filtrierpapier so, daß der durch H_2S fixierte Tropfen genau in die Mitte der Bohrung zu liegen kommt. Eine exakt senkrecht stehende Capillarpipette wird mit Hilfe einer Haltevorrichtung mit ihrer Ausflußspitze auf die Mitte des fixierten Tropfens aufgesetzt und nun wird der fixierte Tropfen mit mehreren Portionen Salzsäure aus der Capillarpipette gewaschen. An der heißen Oberfläche des Ringofens wandert die Salzsäure nur ein kleines Stück und verdampft in einer scharfen Ringzone unter Zurücklassung der gelösten Anteile. Wegen des Durchmessers der Bohrung von 22 mm kann der entstehende Tüpfelring keinen größeren Durchmesser als 22 mm bekommen. Selbst bei Ringbreiten von 1 mm, welche oft noch unterschritten werden, beträgt die Oberfläche des Ringes weniger als 70 mm^2 und entspricht also einem Tüpfelfleck von 10 mm ⌀. In der Praxis ergeben sich Ringbreiten von 0,1 mm und kleiner, was bedeutet, daß man durch diese Operation im Kreisring eine größere Ionenkonzentration hat als im ursprünglichen Tüpfelfleck. Will man die Kreiszone zum Nachweis mehrerer ausgewaschener Ionen verwenden, so kann man bis zu 10 Sektoren herausschneiden, welche 7 mm lang sind und auf diesen mit den verschiedenen Reagenzien auf einzelne Ionen spezifische Reaktionen ausführen. Als Modellbeispiel werden die Trennungen von Cu, Fe und Ni sowie von Pb, Sb, Fe und Ni angeführt.

Nach der vorstehend beschriebenen *Ringofentechnik* läßt sich nach einer weiteren Mitteilung von H. Weisz[3] *ein Trennungsgang in einem Tropfen* ausführen, der die Ionen von Pb, Bi, Cu, Cd, Sn, Sb, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Zn, Al und Ti umfaßt.

---

[1] Analyst (London) **79**, 174—176 (1954). Menley and James Ltd., London, und Sir John Cass College London (England).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140—147. Techn. Hochschule Wien.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 376—387.

Sie lassen sich in 1,5 μl trennen und nachweisen, wenn die Identifizierungsreaktionen noch auf die vorhandenen Mengen ansprechen. Eine vollständige Analyse, die ganz auf Filtrierpapier ausgeführt wird, dauert 1 Std. — *Arbeitsweise.* Man bringt den Probetropfen genau auf die Mitte eines auf dem Ringofen liegenden Rundfilters, behandelt mit Schwefelwasserstoffgas (aus ZnS und H_2SO_4 in bereits beschriebener Apparatur entwickelt[1]), wäscht mit 0,1 n Salzsäure und erhält so einen scharf begrenzten Ring, der Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Al, Cr und Ti enthält (Ring I), während im Tüpfelfleck die Sulfide von Pb, Bi, Cu, Cd, Sb und Sn verbleiben. Den Tüpfelfleck stanzt man aus, oxydiert über Bromdampf, neutralisiert mit Ammoniakgas und trocknet. Hierauf bringt man das Filterscheibchen auf ein neues Rundfilter, welches wiederum auf dem Ringofen liegt, und wäscht ihn mit Ammoniaklösung aus. Beim Auswaschen entsteht auf dem neuen Rundfilter ein Ring II, der Cu und Cd enthält, während im Tüpfelfleck Pb, Bi, Sb und Sn bleiben. Durch Auswaschen mit gelbem Schwefelammonium auf einem dritten Rundfilter erhält man einen Ring III, der Sb und Sn als Sulfide enthält; im Tüpfelfleck befinden sich nunmehr nur noch die Sulfide von Pb und Bi. — Die Nachweisreaktionen werden nun alle auf Papier ausgeführt, indem man einzelne Sektoren aus den Ringen herausschneidet. Zum *Pb-Nachweis* behandelt man das Filterscheibchen mit Bromdampf und anschließend mit Ammoniakgas, trocknet es, gibt 1 Tropfen frisch bereitete 0,2%ige Natriumrhodizonatlösung auf und hält solange über Salzsäuregas, bis die Eigenfarbe des Rhodizonats verschwunden ist. Ein roter oder violetter Fleck zeigt Blei an. — Zum anschließenden *Bi-Nachweis* zerstört man die Farbe mit Brom/Ammoniakgas, tüpfelt mit 5%igem Wasserstoffperoxyd, trocknet, gibt 1 Tropfen gesättigte Bleichlorid- und 2 Tropfen alkalische Stannitlösung zu, wobei eine Schwarzfärbung Wismut anzeigt. — Zum *Zinn-Nachweis* behandelt man einen Sektor des Ringes III mit 10%igem Wasserstoffperoxyd und Ammoniak, sowie 0,02%iger acetonischer Morinlösung, badet in einer Lösung von 5 ml Eisessig in 100 ml Äthylalkohol und betrachtet die auftretende gelbgrüne Fluorescenz im UV-Licht. — Zum *Antimon-Nachweis* behandelt man einen weiteren Sektor des Ringes III mit Salzsäure (1:1), gibt je 1 Tropfen 5%ige Kaliumjodidlösung und schweflige Säure zu, mischt und fügt 1 Tropfen 0,5%ige RhodaminB-Lösung zu. Ein blauvioletter Niederschlag zeigt Antimon an. *Kupfer* wird in einem Sektor des Ringes II nach Ammoniakgasbehandlung mit Rubeanwasserstoffsäure nachgewiesen, *Cadmium* in einem weiteren Sektor des Ringes II als CdS, *Eisen* in einem Sektor des Ringes I nach Behandeln mit Salzsäure- und Bromgas mit 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung, *Kobalt* mit acetonischer α-Nitroso-β-naphthollösung (1%ig) nach Behandeln mit Ammoniakgas und Benetzen mit Natriumphosphat, *Nickel* mit Dimethylglyoxim, *Chrom* nach Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd mit Diphenylcarbazid, *Mangan* mit ammoniakalischer Silbernitratlösung oder mit Benzidin, *Zink* mit Quecksilberrhodanid unter Kobaltzusatz, *Aluminium* mit Morin und *Titan* mit Chromotropsäure. — An Legierungsanalysen, bei denen mit 35 μg Probe gearbeitet wurde, wird die Brauchbarkeit der Methode illustriert. K. Brodersen.

Als Tüpfelcolorimetrie bezeichnet H. Weisz[2] ein Verfahren, das an die früher beschriebene *Ringofenmethode*[3] anschließt. Diese ermöglicht die Konzentrierung der in einem Probetropfen vorhandenen Substanzen in einer scharfen Zone und damit eine halbquantitative Bestimmung der angereicherten Substanzen. Die Bestimmung wird sicherer, wenn man mehrere Tropfen aufbringt und konzentriert. Die ent-

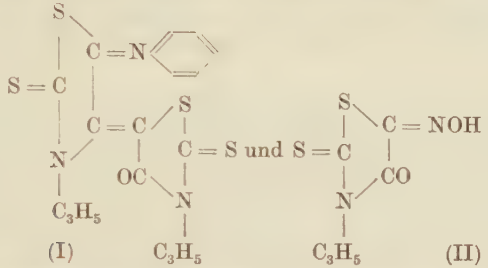
[1] Weisz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 460. Techn. Hochschule Wien.

[3] Vgl. das vorstehende Referat.

stehende Ringzone ist, unabhängig von der Tropfenzahl, immer gleich groß. Man kann auch mehrere Kreisringe mit verschiedener Tropfenzahl herstellen, entwickeln, mit einer Testskala vergleichen und dadurch die Fehler des Farbvergleiches verringern. Einzelheiten sollen später veröffentlicht werden. A. KURTENACKER.

Zwei neue Rhodaninderivate für den Nachweis von Metall-Ionen beschreiben A. MACKIE und A. L. MISRA[1], nämlich 4,5-Dehydro-4,5′-bis-N-allylrhodanyl-5-p-dimethylaminoanil (I) und 5-Isonitroso-N-allylrhodanin (II), mit den Strukturformeln:



Die rote 0,1%ige alkoholische Lösung von I wird mit Ag^+-, Cu^{2+}- und Hg^{2+}-Ionen violett bis blauviolett, während aus der gelblichen, gleichwertigen Lösung von II nur mit Ag^+-Ionen ein orange gefärbter Niederschlag, wahrscheinlich ein Chelatkomplex, ausfällt. Ag^+ ist mit I noch bei einer Konzentration von 1 : 10000, mit II von 1:5000 nachweisbar. Verdünnte Mineralsäuren stören die Reaktionen. G. DENK.

Über neue Anwendungen von Reaktionen mit Natriumrhodizonat in der Tüpfelanalyse berichten F. FEIGL und V. GENTIL[2]. Aus Lösungen von Calciumsalzen oder Suspensionen von Calciumsulfat bildet sich mit *alkalischer* Natriumrhodizonatlösung ein violetter Niederschlag. Die schwerer löslichen Sulfate von Ba und Sr dagegen werden nicht angegriffen. Eine *neutrale* Natriumrhodizonatlösung wandelt $SrSO_4$ in violettes Strontiumrhodizonat um. Calciumcarbonat, -oxalat, -phosphat und -fluorid reagieren damit nicht. *Anwendungsmöglichkeiten.* 1. Zum *Nachweis von Calcium* wird auf einer Tüpfelplatte oder auf Tüpfelpapier (Schl. & Sch. 601) ein Tropfen der neutralen oder schwach sauren Probelösung mit je 1 Tropfen 0,2%iger, frisch bereiteter wäßriger Lösung von Natriumrhodizonat und 0,5 n Natronlauge vermischt. Durch den violetten Niederschlag ist noch 1 μg Ca zu erkennen bei einer Grenzkonzentration von 1 : 50000. Mit 1 Tropfen Wasser ist ein Vergleichsversuch durchzuführen. — 2. Um *Calcium neben Strontium und Barium* nachzuweisen, fällt man die Lösung mit Ammoniumcarbonat, löst den Niederschlag in Salzsäure, verdampft nahe zur Trockne, setzt etwa 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ hinzu, raucht ab und gibt nach dem Erkalten je 1 Tropfen Natriumrhodizonatlösung und Natronlauge zu. Durch die Violettfärbung des weißen Niederschlags sind noch 5 μg Ca neben 20000 μg Ba nachzuweisen. — 3. Für den Nachweis von *Calcium in Aschen, Trockenrückständen, Magnesit und Dolomit* genügt es, den Glührückstand mit Natriumrhodizonat anzutüpfeln. *Gläser* (etwa 10 mg) werden mit NH_4F und anschließend $(NH_4)_2SO_4$ geglüht. Der Rückstand wird mit 1—2 Tropfen Natronlauge verrührt und getüpfelt. — 4. In vielen *pharmazeutischen Produkten* kann Ca direkt mit einer alkalischen Rhodizonatlösung erkannt werden, in anderen erst nach dem Glühen. — 5. Zur *Identifizierung von* $BaSO_4$ wird die Probe mit 0,5 g NH_4Cl geglüht, wobei $BaCl_2$ entsteht, welches mit Rhodizonat einen roten Niederschlag

[1] Chem. and Ind. **1954**, 1112. Heriot-Watt College, Edinburgh (Schottland).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 435—443. Min. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

liefert. Die Erkennung ist nicht möglich bei Gegenwart von $PbSO_4$ und $SrSO_4$. — 6. Eine *Unterscheidung der Erdalkalisulfate* ist möglich, da nur $SrSO_4$ mit neutralem Natriumrhodizonat reagiert. Mit den Untersuchungsmethoden 2 und 5 können $CaSO_4$ und (in Abwesenheit von $SrSO_4$) $BaSO_4$ erkannt werden. Gut unterscheidbar sind Cölestin und Schwerspat und ebenso Strontianit und Witherit nach dem Abrauchen mit $(NH_4)_2SO_4$. — 7. Der *Nachweis wasserlöslicher Salze organischer Stickstoffbasen* gelingt durch Überführen in lösliche Calciumsalze durch Verreiben von 1 Tropfen der Lösung mit etwa 3—5 mg $CaCO_3$. *Alkalisalze organischer Säuren* werden erst mit 1 Tropfen verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand wird kurz auf 110° C erhitzt, mit 1 Tropfen Wasser aufgenommen und dann mit $CaCO_3$ zum löslichen Calciumsalz umgesetzt. Oxalat, Phosphat und Arsenat stören. G. Denk.

Über die Bestimmung von Wismut, Cadmium, Blei und Indium in Form ihrer Sulfide berichten I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[1] im Zusammenhang mit früheren Versuchen[2]. Fällung und Bestimmung erfolgen mit bemerkenswerter Leichtigkeit und Genauigkeit mittels Natrium- bzw. Ammoniumsulfid. Das Verfahren ist besonders für Bi und Cd von Vorteil, zumal für sie befriedigende anorganische Methoden fehlen. Das Fällungsmittel wird nach den früheren Angaben bereitet[2]. Im Falle des *Wismuts* gibt $(NH_4)_2S$ einen reinen Niederschlag von Bi_2S_3, der mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 105—115° C während 1 Std auf dem Gooch-Filtertiegel gewogen werden kann. Die ganze Bestimmung dauert 2 Std; die Übereinstimmung der eingegebenen und ausgewogenen Metallmengen ist eine sehr gute. — Die *Cadmium*fällung erfolgt durch Na_2S. Der erhaltene, reine, orangegefärbte Niederschlag wird wie im ersten Falle behandelt und als CdS ausgewogen. Dauer und Genauigkeit — für 0,06—0,16 g Cd — sind die gleichen wie oben. — Bei der *Blei*fällung empfiehlt es sich, den Überschuß an Fällungsmitteln mit 4 n Essigsäure zu beseitigen, zum Kochen zu erhitzen und nach 10minutigem Absitzenlassen durch einen Sinterglastiegel (Nr. 4) zu filtrieren. Nach Waschen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther wird trocken gesaugt und nach Belassen im Vakuumexsiccator während ½ Std wird PbS ausgewogen. Dauer und Genauigkeit — für 0,1—0,2 g Metall — sind die gleichen wie oben. — Die *Indium*fällung erfolgt zweckmäßig mit frisch bereitetem Ammoniumsulfid. Man kann dann mit 5 n Essigsäure oder mit 0,05 n Salzsäure behandeln oder auch mit demselben Erfolg ohne Ansäuern mit heißem Wasser waschen, hierauf trocknen und als In_2S_3 wägen. Die Säurebehandlung empfiehlt sich bei Anwesenheit anderer Metallsulfide, wie Mangan. Die Trocknung des anfänglich gelblichweißen, nach dem Waschen gelben und nach dem Trocknen orangefarbenen Sulfids erfolgt bei 120—125° C während 1 Std. Nach dem Ansäuern läßt man aufkochen, 15—20 min absitzen und filtriert nur bei schwachem Druck. Die Übereinstimmung der Einwaagen und Auswaagen für 0,02—0,07 g Metall ist wiederum eine vorzügliche. A. Schleicher.

Die Trennung der zweiwertigen Übergangselemente Mangan bis Zink ist nach den Untersuchungen von K. A. Kraus und G. E. Moore[3] an *Anionenaustauschern* dadurch möglich, daß diese Elemente (mit Ausnahme von Nickel) in salzsaurer Lösung negativ geladene Chloridkomplexe verschiedener Beständigkeit bilden. Die Salzsäurekonzentrationen, innerhalb derer bemerkenswerte Bindung an den Anionenaustauscher erfolgt, nehmen in der Reihenfolge Zink, Kupfer, Kobalt, Eisen und Mangan zu. Die Verfasser beschreiben einen Versuch der Trennung von

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 54—61 (1954). Univ. Allahabad (Indien).

[2] Taimni, I. K., und R. P. Agarwal: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 116, 121, 203, 208, 216 (1953); **10**, 312 (1954); vgl. diese Z. **143**, 292 (1954).

[3] J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460—1462 (1953). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

je 6 mg Metall aus einer Lösung in konzentrierter Salzsäure auf einer Säule mit den Abmessungen 26 cm × 0,29 cm², die mit Dowex 1 (200—230 mesh) gefüllt ist. Unter diesen Bedingungen wird Nickel nicht festgehalten und erscheint sofort im Durchlauf. Mangan wird mit 6 n, Kobalt mit 4 n, Kupfer mit 2,5 n, Eisen(III) mit 0,5 n und Zink mit 0,005 n Salzsäure in dieser Reihenfolge mit etwa je 10 ml der betreffenden Säure eluiert. Eisen(III) anstatt Eisen(II) ist hier verwendet worden, weil jenes häufiger in Betracht kommt als dieses. Die Verf. verweisen auch auf die Möglichkeit der Trennung der beiden Oxydationsstufen des Eisens auf analoge Weise, weil diese große Unterschiede in der Bindungsstärke zeigen. Wegen der Elutionskonstanten und der Abbildung der Elutionskurve für den oben beschriebenen Versuch wird auf das Original verwiesen. R. Klement.

Bestimmung von Verunreinigungen durch Ionenaustausch. W. A. Brooksbank und G. W. Leddicotte[1] beschreiben ein Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von spurenweisen Verunreinigungen durch Ionenaustausch nach der Neutronenaktivierung der betreffenden Verunreinigung. Die Verbindung dieser beiden neuen Arbeitsverfahren ermöglicht eine nicht nur empfindliche, sondern auch spezifische Bestimmung der Verunreinigungen mit einer Genauigkeit von 10% und besser. — *Bestimmung von Seltenen Erdmetallen in Tierknochen.* Die Proben werden mindestens 62 Std im Reaktor bestrahlt (etwa 10^{12} Neutronen/cm²/sec). Zu der dann in einer Mischung aus konzentrierter Salz- und Salpetersäure gelösten Probe werden 10 mg inaktives Cer und 20 mg inaktives Lanthan als Träger zugesetzt. Die mit Natronlauge gefällten Hydroxyde werden in 6 n Salzsäure gelöst, und diese Lösung wird in einem Kunststoffgefäß mit einer kleinen Menge konzentrierter Flußsäure gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird in gesättigter Borsäurelösung und konzentrierter Salpetersäure gelöst, und aus dieser Lösung werden die Hydroxyde durch konz. Ammoniak erneut gefällt. Die Lösung dieses Niederschlages in Salzsäure wird auf eine kleine Austauschersäule gebracht (Dowex 50, 270 bis 360 mesh, 75 × 11 mm, 0,708 ml/min). Die Säule wird mit kaltem 5%igem Ammoniumcitratpuffer (p_H 3,26) eluiert. Innerhalb von 7 Std ist die Trennung des Lanthans vom Cer und den anderen Seltenen Erdmetallen beendet. Zur Bestimmung von La in der entsprechenden Fraktion fällt man es zuerst als Fluorid und bestimmt es danach als Oxalat, das gewogen und in einer Zählapparatur gezählt wird (gefunden 95—99%). Die Cer-Fraktion wird mit Flußsäure gefällt und der Niederschlag in Borsäure und Salpetersäure gelöst. Nach der Fällung mit NH_3 und Auflösung des Niederschlages in 6 n Salzsäure wird die Lösung auf ein bekanntes Volumen verdünnt und 1 m salzsauer gemacht. Gleiche Teile dieser Lösung werden auf zwei gleiche Säulen mit dem Austauscher gebracht (97 cm × 0,26 cm²) und diese mit 5%igem Ammoniumcitratpuffer (p_H 3,43 bzw. 3,26) bei 100° C eluiert. Diese Säulen müssen zuvor mit Standardpräparaten geeicht sein, und die Eluierlösungen müssen unter gleichen Bedingungen durchlaufen. Die Bestimmung der einzelnen Seltenen Erdmetalle erfolgt mittels eines Durchlauf-Zählrohres. — *Bestimmung von Natrium in Kaliumcarbonat*[2]. 50 mg K_2CO_3 (mit > 0,001% Na) werden 16 Std bestrahlt, in verdünnter Salzsäure gelöst und auf die Säule gebracht (Amberlite IR 1, H-Form, 100—120 mesh, 140 × 1 cm). Man eluiert ^{24}Na mit 350 ml 0,1 n Salzsäure. In der eingedampften Lösung wird die ^{24}Na-Aktivität gemessen. Gefunden 0,005%. Es wurden auch bestimmt *Na in LiCl (0,001%), K (0,08%) und Cs (0,02%) in* Rb_2CO_3. Der Verlauf der Elution wird durch selbstschreibende Zählwerke verfolgt. R. Klement.

[1] J. physic. Chem. **57**, 819—823 (1953). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[2] Vgl. Beukenkamp, J., and W. Rieman III: Analyt. Chemistry **22**, 582 (1950); vgl. diese Z. **133**, 211 (1951).

Bei der Bestimmung von Metallen durch Ionenaustausch kann es nach E. Högfeldt und P. Kierkegaard[1] mitunter von Vorteil sein, statt das Metall zu eluieren, den Ionenaustauscher naß zu veraschen und in der erhaltenen Lösung das Metall zu bestimmen. Das Verfahren ist besonders für schwer eluierbare Metalle zu empfehlen. Man zerstört das Ionenaustauschharz mit einer Mischung von konz. Salpetersäure und Perchlorsäure. Die gebräuchlichen Ionenaustauscher gehören 2 Typen an, nämlich entweder den Phenol-Formaldehydharzen (Wofatit KS und Duolite C-3) oder den Polystyrolharzen (Dowex 50, Lewatit S 100, Amberlite IRA-400). *Die Harze der ersten Gruppe* werden leicht gelöst und sind deshalb für den vorliegenden Zweck vorzuziehen. Man erhitzt 1 g Austauscher mit einem Gemisch von10 (oder 12 ml) konz. Salpetersäure und 8 (oder 6) ml konz. Perchlorsäure. Nach etwa 5 min beginnen nitrose Gase zu entweichen. In 8—10 min ist die Reaktion beendet, man erhält etwa 5 ml farbloser oder schwach gelber Flüssigkeit. Auch größere Mengen (10 g) Austauscher können in 20 min in 50 ml konz. Salpetersäure und 40 ml konz. Perchlorsäure gelöst werden. Austauscher in der Kaliumform sind schwerer zu zersetzen (Bildung von unlöslichem $KClO_4$). *Die Polystyrolharze* müssen zunächst bei 100—110° C getrocknet werden. Wenn man dann 1 g Austauscher mit 6 ml Salpeter- und 12 g Perchlorsäure erhitzt, setzt die Reaktion nach 15—20 min unter Entwicklung von Stickoxyden ein und ist wenige Minuten später beendet. Die Zersetzung des Austauschers ist aber noch nicht quantitativ. Man muß sie durch wiederholten Zusatz kleiner Portionen Salpetersäure vervollständigen. — Wie Beleganalysen zeigen, wird zugesetztes Metall (Ag, Th, Cd) nach dem Veraschungsprozeß genau wiedergefunden. A. Kurtenacker.

Als Maskierungsmittel für Blei, Wismut und andere Kationen bei komplexometrischen Titrationen eignet sich nach R. Přibil und Z. Roubal[2] das *2,3-Dimercaptopropanol* $CH_2SH \cdot CHSH \cdot CH_2OH$, das unter den Bezeichnungen „Dimerkaprol", „Dikaptol" oder auch „BAL" im Handel ist. Es wird aus der reinen Handelsware durch Verdünnen mit Äthanol auf 10—25%ige Konzentration gebracht. Die Lösung ist in wohlverschlossener Flasche verhältnismäßig beständig. Das Reagens gibt mit vielen Kationen (Hg, Ag, Cd, Cu, Co, Zn, As, Sb, Sn, Pb, Bi) Niederschläge, die in NH_3-NH_4Cl-Puffer leicht löslich sind. Die Bi-Lösung ist gelb, die Lösungen von Cu und Co sind braun gefärbt, die anderen Lösungen sind farblos. Die entstandenen Komplexe sind so beständig, daß sie komplexometrische Bestimmungen, z. B. von Mg oder Ca, nicht stören. Die Komplexonate von Hg, Cd, Zn, Pb, Bi setzen sich mit dem Dimerkaprol quantitativ um. Das freigewordene Komplexon kann in der Lösung mit $MgSO_4$-Lösung titriert werden. Ni unterscheidet sich von anderen Metallen dadurch, daß sein Komplexonat mit Dimerkaprol nicht reagiert. Mn, Fe^{III} und Al bilden mit Dimerkaprol weniger beständige Komplexe. — *Anwendungsbeispiele. Bestimmung von Mg oder der Summe Ca + Hg.* Man versetzt die schwach saure Lösung mit der Dimerkaprollösung (oft genügen einige Tropfen), gibt die übliche NH_3-NH_4Cl-Pufferlösung zu und titriert in bekannter Art mit Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator. Der Farbumschlag ist in Gegenwart des Maskierungsmittels schärfer als sonst. Bis zu 50 mg Bi, ferner große Mengen Pb, Cu, Cd, Hg stören nicht. *Ca allein* kann nach den vorstehenden Verfahren in Abwesenheit von Mg bestimmt werden, wenn man einige Centigramme Mg-Komplexonat zur Verschärfung des Farbumschlages bei der Titration zugibt. In Anwesenheit von Mg titriert man in NaOH-Lösung mit Murexid als Indicator.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) 8, 585—590 (1954). Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden).

[2] Chem. Listy 48, 818—824 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag.

Zur Maskierung von vorhandenem Fe oder Al gibt man einige ml Triäthanolamin[1], zur Maskierung der anderen Metalle Dimerkaprollösung zu. Auf diese Art kann *Ca* z. B. in *Bleiglas* bestimmt werden. Ni, Co, Mn, U stören wegen ihrer Färbungen. — *Bestimmung von Ni neben Zn (Hg, Cd, Bi oder Pb).* Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß an Komplexonlösung, macht mit NH_3-NH_4Cl-Puffer alkalisch und titriert den Komplexonüberschuß mit $MgSO_4$-Lösung gegen Eriochromschwarz T zurück. (Summe Ni + Zn). Nach Zusatz einiger ml Dimerkaprollösung wird die weinrote Lösung wieder blau. Das frei gewordene Komplexon wird wieder mit $MgSO_4$-Lösung titriert (Zn). Die Resultate sind sehr genau. Cu, Co, Mn stören. — *Bestimmung vom Mn und Pb nebeneinander* (z. B. in *Siccativen*). Man versetzt die schwach saure Lösung mit 0,1–0,3 g Hydroxylaminsalz und einigen ml Triäthanolamin und bestimmt die Summe Pb + Mn durch direkte Titration mit Komplexonlösung. Der Farbumschlag ist in Gegenwart von Mn sehr scharf. Zur austitrierten Lösung gibt man tropfenweise Dimerkaprol und titriert das freiwerdende, dem Blei entsprechende Komplexon mit $MgSO_4$-Lösung. — *Bestimmung von Ni, Zn und Mg nebeneinander.* Zur Bestimmung der Summe der 3 Metalle versetzt man die schwach saure Lösung mit überschüssiger Komplexonlösung und bestimmt den unverbrauchten Rest mit $MgSO_4$-Lösung. Nach Zugabe von Dimerkaprol titriert man das dem Zn entsprechende, freigewordene Komplexon mit $MgSO_4$-Lösung. Hierauf gibt man festes KCN zu, und titriert nach 3—5 min das jetzt freigewordene Komplexon, das dem Magnesium entspricht. — *Bestimmung von Pb, Co und Mn.* Nach Zugabe von NH_2OH, Triäthanolamin und Komplexonlösung titriert man mit $MgSO_4$-Lösung zurück und erfährt so die Summe Pb, Co und Mn. Jetzt bindet man Co mit KCN und dann Pb mit Dimerkaprol. Jedesmal wird mit $MgSO_4$-Lösung titriert. Die Verbrauche entsprechen Co bzw. Pb. Auf ähnliche Art können *Gemische von Bi-Co-Mn, Pb-Zn-Mg, Pb-Ni-Zn-Mg, Cd-Zn-Ni-Mg oder Cd-Mn-Zn-Mg* analysiert werden. In den letzten Fällen kommt Diäthyldithiocarbaminat als neuer Komplexbildner hinzu. Al stört in keinem Falle.

A. Kurtenacker.

Die Eignung von Lucigenin als Chemilumineszenzindicator bei Neutralisationstitrationen wurde von R. Pařízek und V. Moučka[2] geprüft[3]. Der Indicator wird in 0,5%iger wäßriger Lösung, die stark grün fluoresciert, benutzt. Chemilumineszenz tritt in Anwesenheit von H_2O_2 bei p_H 9,0—9,97[4] ein, daher kann der Indicator auch zur Titration schwacher Säuren benutzt werden. Die Titration einer starken Säure (z. B. 10 ml n Salzsäure) wird ausgeführt nach Zusatz von 5 Tropfen Indicatorlösung und 1 Tropfen 15%iger Wasserstoffperoxydlösung mit entsprechender Lauge in einer Dunkelkammer bis zur bleibenden Chemilumineszenz. Bei gefärbten Lösungen fügt man 1 Tropfen 30%ige Wasserstoffperoxydlösung je 10 ml Probe zu. Ein Übertitrieren mit 0,02 ml n Lauge zeigt sich bereits durch starke Zunahme der Lumineszenzintensität an. Die Chemilumineszenz von Lucigenin wird stark von den Produkten, die bei der Titration entstehen, beeinflußt, auch vom Lösungsmittel, in dem die Titration stattfindet. Lumineszenzschwächend wirken KCl, KBr, KJ und KSCN[5], Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Benzochinon und andere ähnliche

[1] Přibil, R., Chem. Listy **47**, 1333 (1953); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 58 (1954); vgl. diese Z. **142**, 456 (1954).

[2] Chem. Listy **48**, 626–627 (1954) [Tschechisch]. Ostböhmische chem. Werke, Pardubice-Rybitví u. höhere chem. Gewerbeschule, Prag.

[3] Vgl. auch L. Erdey, Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 81 (1953); vgl. diese Z. **142**, 284 (1954).

[4] Schales, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1155 (1939).

[5] Weber, K.: Z. physik. Chem. B, **50**, 100 (1941).

Verbindungen. Andererseits katalysieren einwertige Alkohole die Chemiluminescenz[1]. Diese Eigenschaft nimmt mit der Länge der Kohlenstoffkette zu. Eine geringe katalytische Wirkung zeigen auch Äthylenglykol, Glycerin, Pyridin, Piperidin und andere Stoffe. In alkoholischen Lösungen ist also der Titrationsendpunkt mit Lucigenin deutlicher erkennbar. Das unbequeme Arbeiten in einer Dunkelkammer läßt sich durch eine von A. A. Ponomarenko, N. A. Makar'jan und A. I. Komlev[2] beschriebene Einrichtung vereinfachen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Chrom(III)-salzen, Arseniten, Wasserstoffperoxyd und Hydrazin kann man mit *Hexacyanoferrat(III)* in alkalischer Lösung oxydieren und den Überschuß mit *Quecksilber(I)-perchloratlösung* zurücktitrieren, so berichten F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno[3] in Fortführung ihrer Arbeiten.[4] — *Zur Chrombestimmung* fällt man mit 4 n Natronlauge als $Cr(OH)_3$, gibt 25 ml im Überschuß zu, wobei sich der Niederschlag löst, fügt nun 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung im Überschuß zu und titriert nach Zugeben von 40 ml 1 n Kaliumjodidlösung und Auffüllen mit Wasser auf 100 ml mit 0,1 n $HgClO_4$-Lösung unter potentiometrischer Endpunktsanzeige[4] zurück. — *Zur Arsenitbestimmung* gibt man einen Überschuß der 0,1 n Hexacyanoferrat(III)-Lösung und 25 ml 4 n Natronlauge zu, erhitzt 15—20 min im Sandbad auf 90° C, füllt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 100 ml auf, fügt 40 ml 1 m KJ-Lösung zu und titriert wie oben. — *Bei der Wasserstoffperoxydbestimmung* gibt man zum Überschuß an 0,1 n $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung das zu bestimmende H_2O_2, und 25 ml 4 n Natronlauge, erhitzt auf 70—80°C, bis die Gasentwicklung aufhört, und titriert wie oben nach Auffüllen auf 100 ml. — Zur zu bestimmenden *Hydrazin*lösung gibt man einen mindestens zweifachen Überschuß an 0,1 n Hexacyanoferrat(III)-Lösung und die gleiche Menge 2 n Natronlauge, erhitzt unter Schütteln auf 60° C bis die Stickstoffentwicklung aufhört, fügt 40 ml 1 n Kaliumjodidlösung zu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf und titriert wie oben zurück. Die Genauigkeit beträgt in allen Fällen mindestens $\pm 0{,}5\%$.
K. Brodersen.

Die Genauigkeit der Wägung von Absorptionsröhrchen, welche bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Pregl verwendet werden, haben J. A. Kuck, P. L. Altieri und A. K. Towne[5] mit einer Garner-Quarzfadenwaage untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die an den Gefäßen als Zuleitungen angebrachten Capillaren keinen größeren Durchmesser als 0,2 mm haben sollen, weil sich sonst beim Liegen der Gefäße vor der Wägung zu große Gewichtszunahmen zeigen. Die Genauigkeit der Wägung eines Absorptionsröhrchens aus Glas mit Capillaren von 0,25 mm ⌀ beträgt $\pm 1{,}65\ \mu g$ für das mit Ascarit gefüllte bzw. $\pm 2{,}65\ \mu g$ für das mit Drierite gefüllte Röhrchen; die Gewichtszunahmen beim Liegen sind jeweils 0,20 μg bzw. 0,25 μg je Minute. Die theoretisch mögliche Ausführung von C- und H-Bestimmungen mit Einwaagen von Zehntelmilligrammen Substanz unter Zuhilfenahme der Garner-Quarzfadenwaage läßt sich wegen verschiedener Fehlerquellen praktisch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchführen. K. Brodersen.

---

[1] Dokl. Akad. Nauk, (Ber. Akad. Wiss.) UdSSR **86**, 115 (1952).

[2] Schales, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1155 (1939).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 214—220 (1954). Univ. und High Counc. of Scientif. Res., Madrid (Spanien).

[4] Burriel-Martí, F., F. Lucena-Conde u. S. Arribas-Jimeno: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 301 (1954); vgl. diese Z. **143**, 295 (1954).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 1—16. Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.

Über Verdunstungsverluste aus der PREGLschen Präzisionswägepipette über Phosphorpentoxyd stellte H. SCHEID[1] Versuche an. Es zeigt sich, daß bei den mit Serum oder Blut gefüllten Pipetten bei halbstündigem Aufbewahren im Exsiccator über Phosphorpentoxyd Gewichtsverluste von nur 0,02—0,05 mg auftreten. Die Pipetten können daher auch dann für die Dichtebestimmung von biologischen Flüssigkeiten verwendet werden, wenn man gezwungen ist, die gefüllten Pipetten vor der Wägung im Exsiccator aufzubewahren. — Dest. Wasser verdunstet aus den Pipetten erheblich stärker[2].

A. KURTENACKER.

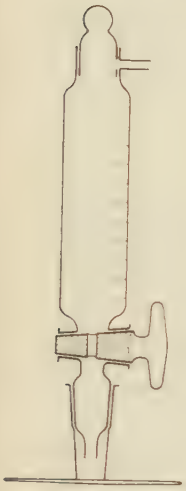


Abb. 1. Wägepipette nach BIRCH.

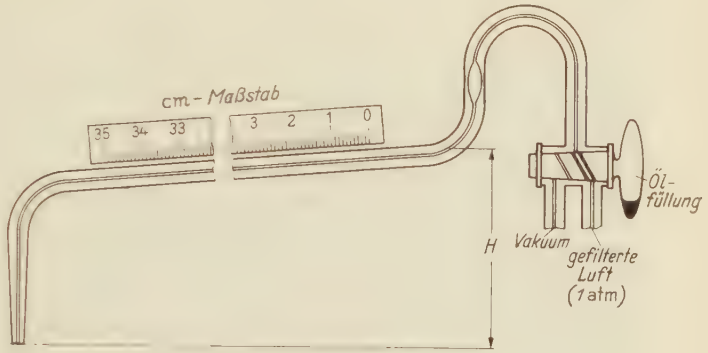


Abb. 2. Mikrobürette nach UPSÓN.

Eine modifizierte Wägepipette, die sich besonders für Reiheneinwaagen einer Probe eignet, beschreibt M. A. BIRCH[3]. Die Handhabung ist aus der Skizze Abb. 1 zu entnehmen. A. KURTENACKER.

Eine einfache halbautomatische Mikrobürette mit Hahn beschreibt U. L. UPSON[4]. Die Bürette (Abb. 2), die für Titrationen bestimmt ist, die 0,2—2 ml Maßflüssigkeit benötigen, besteht aus einer Capillare von 0,6—2mm innerem Durchmesser und einer Meßskala von 25—35 cm Länge. Zum Füllen taucht man die Bürettenspitze in die Maßlösung und saugt bei entsprechender Hahnstellung mit einer Pumpe an. Durch die einfache Druckregulierung (Abb. 3) wird erreicht, daß die Maßlösung nur bis zur Höhe H in der Bürette steigen

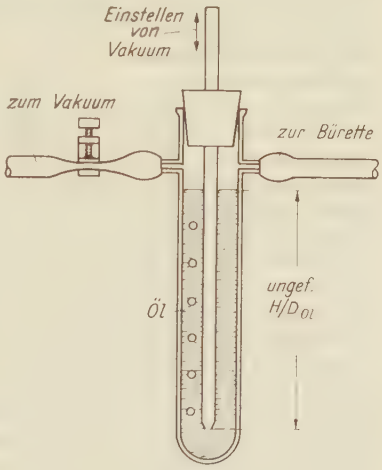


Abb. 3.
Druckregulator zur Mikrobürette nach UPSON.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 308 bis 312. I. Medizin. Univ.-Klinik, Wien, und Paracelsus-Inst. Bad Hall (Oberösterr.)

[2] Vgl. auch A. HAACK und G. WIESER: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 117; vgl. diese Z. **143**, 129 (1954).

[3] Chem. and Ind. **1954**, 776. Shell Petroleum Co. Ltd, Thornton Res. Centre, Chester (England).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 977—979 (1953). General Electric Co., Richland, Wash.

kann, so daß die Füllung ohne Beobachtung erfolgen kann. Zum Entleeren der Bürette läßt man durch Baumwolle filtrierte Luft durch die zweite Hahnbohrung eintreten. Diese Bohrung ist durch ein eingekittetes Capillarröhrchen auf einen inneren Durchmesser von 0,1 0,25 mm verengt (je nach Fassungsraum der Bürette), so daß eine Höchstausflußgeschwindigkeit von 4 cm Skalenlänge/min erreicht wird. — Für Titrationen mit einem Verbrauch von 20—500 μl wird eine Modifikation der vorstehenden Bürette beschrieben, außerdem wird die Eichung der Büretten eingehend behandelt. H. Zellner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Deuterium. *Zur Deuteriumbestimmung in natürlichen Wässern* (Flußwasser) haben G. R. Clarke, W. H. Denton und P. Reynolds[1] eine massenspektroskopische Methode verwendet. Die Methode ist der genauesten Dichtebestimmung überlegen, weil undefinierte Gehalte des Wassers an ^{17}O und ^{18}O die Dichte ebenfalls beeinflussen. Man stellt sich Mischungen aus dem zu untersuchenden und aus reinem schwerem Wasser mit bekanntem Deuteriumüberschuß her und untersucht diese nach Umsetzung mit metallischem Uran bei 500° C zu HD/H_2-Gemischen massenspektroskopisch. Trägt man die erhaltenen Werte (Quotient aus zugegebenem bekanntem Deuteriumüberschuß und dem zu bestimmenden unbekannten Deuteriumgehalt des zu bestimmenden Wassers) gegen den zugegebenen Deuteriumgehalt auf, so erhält man eine Gerade, die im Nullpunkt des Koordinatensystems ihren Ursprung hat. Der reziproke Wert der Neigung der Geraden ergibt den gesuchten Deuteriumgehalt. Für den Deuteriumgehalt des Themse-Flußwassers wurde ein Gehalt von 0,0152 $\pm$ 0,0003% gefunden. K. Brodersen.

Die ultrarotspektroskopische Bestimmung von D_2O in Konzentrationsbereichen von 0—0,8 und 99,5—100% beschreibt J. Gaunt[2]. Die schnelle und exakte Bestimmung von HDO im Gemisch mit H_2O bzw. D_2O erscheint nach diesem Verfahren für viele Zwecke geeigneter als die übliche massenspektroskopische oder densimetrische Methode. Die Analyse erfolgt — wie neuerdings für die meisten Reinheitsbestimmungen — nach einem Differentialverfahren, das bei definierten Meßbedingungen sehr gute Reproduzierbarkeit ergibt. — Die Grundlagen dieser Methode, die auch größere Schichtdicken gestattet, werden im Original ausführlich beschrieben. Durch die Wahl größerer Schichtdicken wird nicht nur eine hinreichend große, genau meßbare Extinktion erhalten, sondern auch der durch adsorbiertes Wasser an den Küvetten hervorgerufene Fehler erheblich verringert. Aber mit steigender Schichtdicke, d. h. Abnahme der Durchlässigkeit der Proben müssen die Spaltweiten des Spektrographen vergrößert werden, um einen normalen „Rauschpegel" der Messung beizubehalten; der Verlust an Auflösung konnte aber im Gebiet um 3 μ durch Verwendung eines Lithiumfluoridprismas ausgeglichen werden. An Stelle einer Vergleichsprobe wurde ein Natronglas gewählt, dessen Durchlässigkeit unter den festgelegten Arbeitsbedingungen 55% des Vollausschlages zu erreichen gestattet. Die Messungen wurden an einem Einzelstrahlgerät (Hilger D 209) mit LiF-Prisma ausgeführt, Probe und Standard je dreimal gemessen. Die Meßküvetten (0,25 mm mit Quarzfenster) werden über $Mg(ClO_4)_2$ aufbewahrt und vor dem Füllen mit 3 ml Analysenlösung gespült; der eigentliche Substanzbedarf für die Messung betrug nur 0,3 ml. Zur Konzentrationsbestimmung im Bereich von

[1] Nature (London) **174**, 469 (1954). Atom. Energ. Res. Est., Harwell. Berks.
[2] Analyst (London) **79**, 580—585 (1954). Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Didcot, Berks. (England).

99,5—100% D_2O wurde die HOD-Bande 2,946 μ gemessen; sie wird schwach von der D_2O-Bande (4 μ) überlagert. Die Überlappung ergibt Abweichungen vom Beerschen Gesetz. Mit Hilfe densimetrisch gemessener Eichproben wurde daher eine Eichkurve festgelegt, deren Konstanz von Zeit zu Zeit an einem größeren Vorrat einer Probe überprüft wurde. Ist die Eichkurve bekannt, dann läßt sich die Analyse in 6—7 min durchführen; die Reproduzierbarkeit der Messung ist ausgezeichnet. Zur Bestimmung kleiner D_2O-Konzentrationen — 0 bis 0,8% — kann die Bande bei 3,98 μ benutzt werden. Trotz Überlappung von H_2O- und CO_2-Banden wird eine Genauigkeit von $\pm$ 1% bei 0,3% D_2O und von $\pm$ 10—15% bei 0,03% D_2O erreicht. Der Verf. hofft, durch Verwendung eines Doppelstrahlgerätes auch bei kleinen Konzentrationen bessere Reproduzierbarkeiten zu erhalten. H. Specker.

Die Genauigkeit der cerimetrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd wurde von E. C. Hurdis und H. Romeyn jr.[1] eingehend überprüft. Als Vergleichsmethode diente eine von den Verf. ausgearbeitete, indirekte gravimetrische Methode. Diese beruht darauf, daß eine gewogene Menge H_2O_2-Lösung im N_2-Strom mit Platin als Katalysator zersetzt und die Gewichtsabnahme bestimmt wird, die dem entwickelten Sauerstoff entspricht. Bei Anwendung einer nicht zu kleinen Menge Wasserstoffperoxyd (z. B. 1 g 85—90%iges Wasserstoffperoxyd) und Absorption des vom Gasstrom mitgeführten Wasserdampfes in einem gewogenen Trockenrohr liefert das Verfahren sehr genaue Resultate. Die Titrationsergebnisse mit 0,1—0,4 n salpeter- oder schwefelsaurer Ammoniumhexanitratocerat(IV)-Lösung stimmen mit den gravimetrischen Ergebnissen sehr gut überein. Zur cerimetrischen Titration verdünnt man die H_2O_2-Lösung auf 80 ml, fügt 20 ml 6 n Perchlorsäure und 1 Tropfen 0,025 m 5-Nitro-1,10-phenanthrolineisen(II)-sulfatlösung als Indicator zu und titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung. An Stelle der Nitratoceratlösung kann auch Sulfatoceratlösung verwendet werden. In diesem Falle titriert man zweckmäßig ohne Indicator bis zur bleibenden Gelbfärbung. Zur Herstellung der Maßlösung kann technisches (etwa 95%iges) Ammoniumhexanitratocerat angewendet werden. Mit den Ergebnissen der Permanganattitration stimmen die cerimetrischen Werte ebenfalls ausgezeichnet überein. A. Kurtenacker.

Kupfer. *Ein spezifisches Reagens* ist nach J. Michal und J. Zýka[2] das *Tetraäthylthiuramdisulfid*, $(C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2$, das mit Kupfersalzen in neutraler oder saurer (salzsaurer) Lösung eine intensive Färbung gibt. Man versetzt auf der Tüpfelplatte 1 Tropfen der Probelösung mit 2—3 Tropfen der gesättigten Lösung des Reagenses in Äthanol. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,06 [A] 0,03 Cu. In der Mikroproberöhre ist die Empfindlichkeit nur wenig geringer (1 [C] 0,1 Cu). Man kann die Kupferverbindung auch mit Äther ausschütteln und erhält die Empfindlichkeit 0,06/[E] Cu. Die Farbreaktion ist für Cu vollkommen spezifisch. Es stören nur Quecksilber(I) und Selen infolge Reduktion zu den Elementen und große Mengen anderer Metalle durch schwach gelbe Färbung. Die Störungen (außer der Hg^I-Störung) werden durch Zugabe hinreichender Mengen 5%iger Komplexon III-lösung zur salzsauren Lösung der Probe beseitigt. Neben einwertigem Quecksilber kann Cu nachgewiesen werden, indem man den auf Zusatz des Reagenses entstandenen Niederschlag von metallischem Quecksilber abfiltriert und das meist farblose Filtrat mit weiterem Reagens versetzt. In Gegenwart von

[1] Analyt. Chemistry **26**, 320—325 (1954). United States Rubber Co., Passaic, N.J.

[2] Chem. Listy **48**, 915—916 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag und Inst. z. Untersuchung von Erzen, Prag.

Kupfer tritt jetzt die gelbbraune Farbe auf. — *Silber-Ionen* in größeren Konzentrationen scheiden auf Zusatz von Tetraäthylthiuramdisulfid einen schmutzigweißen, aus sternförmig angeordneten Kristallnädelchen bestehenden Niederschlag ab, der zur Identifizierung von Tetraäthylthiuramdisulfid dienen kann.

J. Michal und J. Zýka[1] verwenden die Reaktion mit *Tetraäthylthiuramdisulfid*[2] *zur photometrischen Bestimmung von Kupfer*. Die etwa 50 μg Cu enthaltende Lösung der Probe wird mit Alkohol versetzt (um eine Ausscheidung des in Wasser unlöslichen Reagenses zu vermeiden). Hierauf fügt man 3 ml 0,01 m äthanolischer Lösung von Tetraäthylthiuramdisulfid zu. In einem Gesamtflüssigkeitsvolumen von 50 ml erreicht die Farbe in 15 min ihre maximale Intensität und bleibt dann mindestens 48 Std unverändert. Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt bei 445 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich 0—90 μg Cu erfüllt. Salzsäure hat auch in verhältnismäßig großen Konzentrationen keinen Einfluß auf die Farbe. Größere Konzentrationen an Salpetersäure bedingen positive Fehler. Folgende Elemente stören auch in 200fachem Überschuß nicht: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Ti, Zr, Th, V, Mo, W, U, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Ag. Außerdem stören NH_4-Salze nicht. Hg^{I} wird vor der Bestimmung zu Hg^{II} oxydiert. Da dieses Tetraäthylthiuramdisulfid bindet, muß mehr Reagens als sonst zugesetzt werden. Se wird mit Komplexon III maskiert. Die durch ihre Farbe störenden Metalle Fe, Cr, Ni, Co, Mn müssen vor der Cu-Bestimmung entfernt werden (z. B. Fe durch Fällen mit Ammoniak).

A. Kurtenacker.

Über die heterometrische[3] *Kupferbestimmung* mit Chinaldinsäure berichten M. Bobtelsky und B. Graus[4]. Man titriert 2 mg Kupfer in 10 ml Lösung bei 20° ± 0,1° C mit 0,02 m Natriumchinaldinatlösung unter Verwendung eines Blaufilters auf das Maximum der optischen Dichte. Die Bestimmung wird in essigsaurer oder acetatgepufferter Lösung ausgeführt. Es stören nicht: Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, Al^{3+}, Cr^{3+} und Pb^{++}. Bei Anwesenheit von Zn^{++} gibt man Citrat und Tartrat, bei Anwesenheit von Fe^{+++} nur Tartrat zu. Der Tartratzusatz erhöht die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung, weil sich größere Werte der optischen Dichte ergeben. Anwesendes Ba^{++} veranlaßt fehlerhafte Bestimmungen. Im allgemeinen beträgt die Genauigkeit der Kupferbestimmung ± 1%.

K. Brodersen.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Kupfers mit Na-Diäthyldithiocarbaminat kann nach M. Jean[5] der störende Einfluß des Nickels durch Zugabe von Weinsäure und Natronlauge vermieden werden. Man löst z. B. 0,2 g einer Aluminiumlegierung (mit etwa 0,05% Kupfer und 1,5% Ni) in 5 ml eines Gemisches aus verd. Salz- und Salpetersäure, versetzt mit 5 ml Weinsäurelösung (1:1), neutralisiert mit Natronlauge (400 g/l), fügt noch 15 ml Überschuß hinzu, ferner 5 ml einer wäßrigen Lösung von Na-Diäthyldithiocarbaminat (1 g/l), extrahiert mit CCl_4 und mißt in einer 2 cm-Küvette bei 460 mμ. Trilon B (Komplexon III), welches bei einer Anzahl von neuen Versuchen[6] entsprechend dem Vorschlag von A. Jewsbury[7] noch zusätzlich als Komplexbildner zugegeben wurde, bringt keine weiteren Vorteile.

G. Denk.

---

[1] Chem. Listy **48**, 1043—1046 (1954) [Tschechisch].

[2] Vgl. das vorstehende Referat.

[3] Heterometrische Titrationen vgl. diese Z. **144**, 123 (1955).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 253—259 (1954). Univ. Jerusalem (Israel).

[5] Anal. chim. Acta **6**, 163 (1952); **7**, 340 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953).

[6] Jean, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 79—81 (1954) Paris.

[7] Analyst (London) **78**, 363 (1953); vgl. diese Z. **142**, 375 (1954).

Für die gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Nickel als Diäthyldithiocarbaminate in Gegenwart von Uranyl-Ionen beschreibt J. M. CHILTON[1] eine Abwandlung der früher[2] angegebenen Arbeitsweise in Gegenwart von 25—50 mg (UO_2) ml. Es soll nur die Hälfte der aliquoten Mengen wie im Original angegeben, abgenommen werden. An Stelle von Phenolrot verwendet man Bromkresolgrün als Indicator und statt Ammoniak 15%ige Natriumcarbonatlösung. Es wird nur eine einmalige Extraktion durch genaue Zugabe von 5,0 ml Tetrachlorkohlenstoff und 3 min langes Schütteln durchgeführt; die Eichkurven werden dann unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Die Empfindlichkeit der Methode wird durch diese Maßnahme auf das Doppelte gesteigert, ohne wesentlich an Genauigkeit einzubüßen. H. POHL.

Über die papierchromatographische Trennung und halbquantitative Bestimmung von Kupfer, Silber und Quecksilber berichten A. WEISS und S. FALLAB[3]. Als Lösungsmittel verwendet man ein mit Benzol gesättigtes Gemisch aus Alkohol und 1 n Salpetersäure (1:1). Nach dem Trocknen bei 60° C wird erst mit 0,2%iger alkoholischer Quercetinlösung besprüht, getrocknet und dann mit konz. Ammoniak besprüht (im UV-Licht dunkelviolette Färbung). Läßt man gleichzeitig bekannte Mengen von Ag, Cu und Hg mitlaufen, dann ist die gleichzeitige Bestimmung von 10—250 μg Ag^+ und Hg^{++} sowie 5—100 μg Cu^{++} mit einer Genauigkeit von ± 20 bis ± 30% möglich. Die R_f-Werte betragen für Cu^{++} 0,84, für Hg^{++} 0,7 und für Ag^+ 0,6.
K. BRODERSEN.

Silber. *Eine spezifische Bestimmungsmethode* gründet K. L. CHENG[4] auf die *Fällung mit 1,2,3-Benztriazol* aus ammoniakalischer, komplexonhaltiger Lösung. Dabei fällt nur Silber, während alle anderen Metalle durch Komplexon in Lösung gehalten werden. Von Anionen stören Chlorid, Bromid und Fluorid nicht. Silberjodid ist jedoch schwerer löslich als die Benztriazolverbindung. Jodid stört daher. Die mit 1,2,3-Benztriazol erhaltene Fällung löst sich in Cyanid- oder Thiosulfatlösung. Dies dient zur maßanalytischen Bestimmung des Silbers. 10—100 mg Silber lassen sich gravimetrisch oder volumetrisch auf 0,2 mg genau und besser bestimmen. — *Gravimetrische Bestimmung.* Zur 10—100 mg Silber enthaltenden Lösung gibt man 1—10 g Komplexon III, neutralisiert mit Ammoniak, erhitzt auf 60—90° C und fällt mit 10 ml 2,5%iger 1,2,3-Benztriazollösung, die außerdem noch 30 ml konz. Ammoniak in 100 ml enthält. Die Fällung läßt man 15 min bei 60° C stehen, kühlt ab, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht 5—6mal mit 10 ml Wasser, trocknet 2 Std bei 110° C und wägt; Faktor: 0,4774. — *Volumetrische Bestimmung.* Man löst die Fällung in 10 ml Salpetersäure (1:1) in einem 250 ml-Becherglas, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, macht mit Ammoniak alkalisch und löst die entstandene Fällung in einem Überschuß eingestellter 0,05 m Cyanidlösung. Den Überschuß titriert man mit Silbernitratlösung unter Verwendung von 1 ml 2%iger Kaliumjodidlösung als Indicator zurück. Den Endpunkt erkennt man am Auftreten von gelbem Silberjodid.
K. BRODERSEN.

Bei der colorimetrischen Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon benützen L. ERDEY, G. RÁDY und V. FLEPS[5] die komplexbildende Eigenschaft von Komplexon III, um den störenden Einfluß der Schwermetalle zu vermeiden. Wird

[1] Analyt. Chem. **26**, 940 (1954). National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[2] CHILTON, J. M.: Analyt. Chemistry **25**, 1274 (1953); vgl. diese Z. **143**, 222 (1954).
[3] Helv. chim. Acta **37**, 1253—1256 (1954). Univ, Basel.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1038—1040 (1954). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[5] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 193—196 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.-fass.). Techn. Univ., Budapest.

Komplexon III in genügender Menge verwendet, stören die in mineralsaurer Lösung mit Dithizon reagierenden Metalle (Pt, Pd, Au, Cu) sowie die in schwachsaurer Lösung reagierenden Metalle (Bi, Cd, Zn, Pb) in 1000—100000fachen Mengen nicht. Neben Quecksilber kann die Bestimmung nicht durchgeführt werden und wenn Kupfer in größerer Menge zugegen ist, muß die Lösung vor dem Ausschütteln auf p_H 5 eingestellt werden. Photometriert wird bei 500 mμ. — Geringe Silbermengen können auch in einer mit Natriumacetat gepufferten komplexonhaltigen Lösung mit einer Dithizonlösung bekannten Gehaltes *titriert* werden. Ein besonderer Vorteil der Anwendung von Komplexon III bei dem Dithizonverfahren ist, daß auch Reagenzien und Lösungsmittel verwendet werden können, die Metallspuren enthalten. Chlorid muß abwesend sein. Die Genauigkeit beträgt bei 5—10 μg Ag $\pm$ 0,2 μg, bei 1—4 μg Ag $\pm$ 0,5 μg. J. Plank.

Gold. *Zum empfindlichen Nachweis von Gold neben Palladium, Platin und anderen Metallen* eignet sich nach Feststellungen von J. Doležal und P. Beran[1] die Reduktion mit Ascorbinsäure in Gegenwart von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Komplexon III). Das letzte dient zur Stabilisierung der Ascorbinsäurelösung und (im Überschuß zugesetzt) zur komplexen Bindung der störenden Kationen. — *Reagenslösung.* Man löst 8,85 g Ascorbinsäure unter Zusatz von 0,1 g Komplexon III und 4 ml Ameisensäure in 1 Liter Wasser. — *Ausführung. Tüpfelplatte.* 1 bis 2 Tropfen der zu prüfenden Au^{3+}-Lösung fügt man 1 Tropfen Ascorbinsäurelösung hinzu. Es entsteht eine blauviolette Färbung bei $1 \cdot 10^{-3}$ m $AuCl_3$-Konzentrationen, bei niederen ($1{,}10^{-4}$ m) eine rotviolette; Empfindlichkeit: 1[A]0,03 Au. *Auf Blauband-Filterpapier von Schl. & Sch.* Man trägt einen Tropfen Lösung und 1—2 Tropfen Ascorbinsäurelösung auf. Violett- bis Rotfärbung zeigt Au^{3+} an. Ist die Au^{3+}-Menge kleiner als 1 μg, tritt die Färbung erst nach der Trocknung des Tüpfels auf; Empfindlichkeit: 0,6[B]0,03 Au. — *Nachweis neben Pd und Pt.* Ein Tropfen Lösung wird auf Filtrierpapier mit einem Tropfen 0,1 m Komplexon III-lösung und 1—2 Tropfen Ascorbinsäurelösung versetzt. Nach dem Trocknen zeigt sich Rot- bis Violettfärbung auch dann, wenn die hundertfache Menge Palladium und Platin vorliegt. Silber stört, ebenso stören Quecksilber, Selen und höhere Konzentrationen gefärbter Ionen, deren Färbung sich in Gegenwart von Komplexon noch vertieft.

Zur selektiven polarographischen Bestimmung von Gold ist nach Untersuchungen von J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka[2] eine Elektrolytlösung geeignet, die neben *Äthylendiamintartrat* noch *Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, als Komplexbildner* enthält. Das Pyrophosphat gestattet im Gegensatz zu den früher verwendeten Komplexonen[3] auch die Bestimmung des Goldes neben Eisen und ferner die gleichzeitige Bestimmung des Goldes mit vielen anderen Elementen. Das Halbstufenpotential des Goldes in der Elektrolytlösung liegt um 0 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Am besten ausgeprägt ist die Stufe in einer 0,5—1 m Äthylendiamintartrat- und 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung ($\pi_{1/2}$ = — 0,02 V). Die Stufenhöhe ist direkt proportional der Goldkonzentration. Die Goldbestimmung wird nicht gestört durch Cu^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, Pd^{2+}, Ce^{4+}, Sb^{3+}, Cd^{2+}, Ti^{4+}, Mo^{6+}, Ni^{2+}, Te^{4+}, Se^{4+}, W^{6+} und Zn^{2+}. Wenn die Stoffe in ungefähr gleichen Mengen vorliegen, sind gleichzeitig nebeneinander bestimmbar Au^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} und Zn^{2+}. In Gold-Palladiumlegierungen lassen sich neben den Edelmetallen gleichzeitig Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ni^{2+} und Zn^{2+} ermitteln. In der Äthylendiamintartrat-Pyrophosphatlösung

[1] Chem. Listy **48**, 618—619 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **48**, 28—31 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Beran, P., J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon u. J. Zýka, Chem. Listy **47**, 1315 (1953); vgl. diese Z. **142**, 436 (1954).

gelingen u. a. folgende Bestimmungen, die bisher nicht möglich waren: Bestimmung kleiner Mengen *Cu in Eisen, Pb in Cadmium, Spuren Ni in Kobaltpräparaten* usw. — Die von den Verf. bestimmten Halbstufenpotentiale (in Klammern) der einzelnen Kationen in 0,6 m Äthylendiamintartrat- und 0,1 m $Na_4P_2O_7$-Lösung (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) sind nachstehend zusammengestellt: Au^{3+} (— 0,02 V), Cu^{2+} (— 0,25), Bi^{3+} (— 0,40), Fe^{3+} (— 0,43), Pb^{2+} (— 0,58), UO_2^{2+} (— 0,63), Pd^{2+} (— 0,64), Ce^{4+} (— 0,66), Sb^{3+} (— 0,70), Cd^{2+} (— 0,77), Ti^{4+} (— 0,82), Mo^{6+} (— 0,93), Ni^{2+} (— 1,04), Te^{4+} (— 1,13), Se^{4+} (— 1,15), Zn^{2+} (— 1,38), W^{6+} (— 1,46). Co^{2+} zeigt keine Stufe. H. Freytag.

Für die gravimetrische Bestimmung von Gold verwenden A. E. Harvey jr. und J. H. Yoe[1] das *Natriumsalz von N(N-Brom-C-tetradecylbetainyl)-C-tetradecylbetain* ($C_{38}H_{78}N_2O_4 \cdot NaBr$), mit dem aus chlorwasserstoff-, vorteilhafter aus bromwasserstoffhaltiger Lösung ein feinverteilter Niederschlag entsteht, der im ersten Falle leuchtend gelb gefärbt ist und 22,14% Au, im zweiten Falle dunkelrot gefärbt ist und 18,01% Au enthält. Die Konstitution beider Niederschläge ist nicht bekannt. Die Komplexe können bei 85° C ohne Zersetzung getrocknet und zur Wägung verwendet werden. Die Methode eignet sich für Analysen von Golderzkonzentraten. Störende Ionen, wie Hg, Sn, Pb, Bi, Ag, sind abzutrennen, die Metalle der Platingruppe können durch Ausziehen der Goldlösung mit Isopropyläther beseitigt werden. — *Verfahren.* Zur Bestimmung des Goldes in Erzkonzentraten ist zunächst eine Trennung des Goldes von Begleitstoffen durchzuführen. Die im Original ausführlich beschriebene Arbeitsweise besteht im wesentlichen darin, daß man die Erzprobe nach dem Rösten mit Königswasser behandelt und die ungelöst gebliebene Gangart entfernt. Die Lösung wird wiederholt mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wird mit einer 0,1%igen Lösung von telluriger Säure versetzt und in $SnCl_2$-Lösung eingegossen. Der schwarze Niederschlag, der das gesamte Gold enthält, wird in Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas Salpetersäure oder H_2O_2 gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 9 n HBr-Lösung aufgenommen. Zur Trennung von den Elementen der Platingruppe zieht man die Lösung 3mal mit je 10 ml Isopropyläther aus. Aus der ätherischen Lösung wird das Gold durch 3maliges Schütteln mit je 20 ml Wasser quantitativ in die wäßrige Phase übergeführt. Man verdampft diese zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 10 ml konz. Bromwasserstoffsäure und 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd auf. Durch Eindampfen auf 6 ml befreit man von Brom, kühlt ab und verdünnt auf 20 ml, um etwa 2 n HBr-Lösung zu erhalten. Zur Ausfällung des Goldes gibt man eine 1%ige, frisch bereitete wäßrige Lösung des Reagenses tropfenweise zu. Wenn der zunächst flockige Niederschlag fein verteilt wird, fügt man 5—10% mehr von der Reagenslösung zu, läßt absitzen und filtriert dann durch einen Glasfiltertiegel. Man entfernt den Reagensüberschuß durch Waschen zuerst mit 0,1 n HBr-Lösung, dann mit Wasser, trocknet bei 85° C und wägt. H. Zellner.

Magnesium. *Über eine indirekte absorptiometrische Methode der Bestimmung mit 4-Amino-antipyrin* berichtet R. A. McAllister[2]. Das Verfahren beruht darauf, daß der aus ammoniakalischer Lösung gefällte Magnesiumoxinatniederschlag nach dem Abfiltrieren und Waschen in Säure gelöst und das Oxin in dieser Lösung mit 4-Aminoantipyrin in Anwesenheit von Cyanoferrat(III) als Oxydationsmittel bestimmt wird[3]. — *Ausführung.* 4 ml neutrale bis swachsaure Probelösung mit

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 246—258 (1953). Univ. Charlottesville, Virg.
[2] Analyst (London) **79**, 522—523 (1954). Roy. Samar. Hosp., Glasgow (England).
[3] Vgl. Martin, R.W., Analyt. Chemistry **21**, 1419 (1949); vgl. diese Z. **132**, 199 (1951).

maximal 50 μg Mg werden mit 0,2 ml 5%iger Oxinlösung in 2 n Essigsäure versetzt und im Wasserbad auf 70–80° C erhitzt. Unter Umrühren fügt man etwa 8 Tropfen 10 n Ammoniak (5 Tropfen im Überschuß) zu und läßt die Fällung 1 Std bei Raumtemperatur stehen. Dann filtriert man durch einen Mikroglasfiltertiegel (G 4) und wäscht dreimal mit je 1 ml 0,8 n Ammoniak aus. Den Niederschlag löst man in 1 ml 70° C heißer 0,1 n Salzsäure in einen 50 ml-Meßkolben hinein und wäscht dreimal mit 1 ml heißem Wasser nach. Zu dieser Lösung fügt man 1 ml 0,1 n Natronlauge und 5 ml 5%ige Natriumcarbonatlösung und kühlt auf Raumtemperatur ab. Jetzt gibt man unter Umschütteln 0,5%ige 4-Aminoantipyrinlösung und 1 ml 10%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach einer Wartezeit von 15 min erfolgt die Messung gegen einen Blindansatz bei Blaufilter (470 mμ) in 10 mm-Küvetten. Die Eichkurve wird mit Magnesiumtestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0—40 μg Mg das Lambert-Beersche Gesetz. Es besteht gute Gesetzmäßigkeit zwischen den Magnesiumgehalten und den äquivalenten Mengen an Oxin.

H. Pohl.

Über potentiometrische und konduktometrische Studien zur Fällung von Magnesium und Silber mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in alkoholischer Lösung berichtet R. Miquel[1]. Fällt man *Magnesium* mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in neutraler alkoholischer Lösung bei Anwesenheit einer nur geringen Menge Cyanoferrat(III), welches keine schwerlösliche Verbindung liefert, so tritt bei Erreichen des Äquivalenzpunktes eine Änderung des Redoxpotentials einer Platinelektrode ein, wie sie aus der Potentiometrie allgemein bekannt ist. Zum andern verursacht die Zugabe von überschüssigem Magnesiumsulfat zu einer Kaliumeisen(II)-cyanidlösung einen Leitfähigkeitsanstieg, wie er aus der Konduktometrie bekannt ist. Die Versuche zeigen jedoch, daß beide Verfahren ungenau sind, wenn reine Cyanoferrat(II)-lösungen verwendet werden, da die alkoholische Lösung in relativ kurzer Zeit merklich zu Cyanoferrat(III) oxydiert wird, so daß die Äquivalenzpunkte zeitabhängig und unzuverlässig sind. Zufriedenstellende Analysen lassen sich nur mit durch 1% Hydrochinon stabilisierter Eisen(II)-cyanidlösung ausführen. — Das Magnesium muß zunächst durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt werden, dann wird in alkoholhaltigem Wasser aufgenommen (zur Trennung von Calcium), auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt und mit soviel Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung (5 ml einer 3—4 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ im Liter enthaltenden Lösung mit 30 ml Wasser und 100 ml 95%igem Alkohol vermischt, 1% Hydrochinon enthaltend) versetzt, daß übertitriert ist. Mit einer Magnesiumsulfatlösung bekannten Gehalts (10^{-3} bis 10^{-2} m) wird zurücktitriert. Besonders bei der konduktometrischen Titration ist auf Temperaturkonstanz zu achten. — Auch eine *potentiometrische Silberbestimmung* an einer Ag-Elektrode läßt sich nach dieser Methode verwirklichen, wenn berücksichtigt wird, daß der Äquivalenzpunkt bei einem Verhältnis von Ag : $Fe(CN)_6$ wie 1 : 4,5 liegt.

K. Cruse.

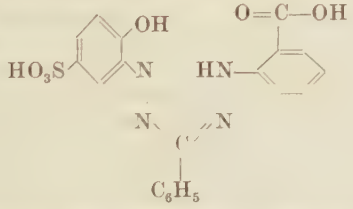
Zink. *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode mit Dithizon in einem einphasigen Wasser-Glykolsystem* beschreibt B. L. Vallee[2]. Die Lösung von Dithizon in Äthylenglykolmonomethyläther(Methylcellosolve)/Wasser (1:1) reagiert sofort mit Zink unter Bildung des blaugrünen Zinkdithizonats. Mit dem Verfahren, welches hauptsächlich für die Analyse von Plasma und Serum angewandt wurde, können noch 3 μg Zink mit einer Genauigkeit von etwa 2% erfaßt werden. Co, Cd, Bi, Ag, Hg stören, wenn ihre Konzentration höher als etwa 3 p. p. m. (Teile je

[1] Bull. Soc. chim. France **1954**, 479—484. Fac. des Sciences, Toulouse (Frankreich).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 914—917 (1954). Inst. Technol., and Peter Bend Brigham Hosp., Boston, Mass. (USA).

Million) ist. — *Ausführung.* 1,5 ml der Probe werden mit Ammoniak (1:1) oder 6 n Salzsäure auf p_H 4 gebracht (Thymolblau), dann werden zugegeben 0,2 ml einer 25%igen Lösung von Citronensäure, die mit 6 n Natronlauge auf p_H 4 eingestellt ist (zur Maskierung von Fe und Mn) und 2 ml Pufferlösung (s. u.), die kurz vor dem Gebrauch ebenfalls auf p_H 4 gebracht wird. Nach sorgfältigem Mischen verdünnt man auf 4 ml, fügt anschließend 3,5 ml Methylcellosolve hinzu, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 0,5 ml einer frisch bereiteten 0,01%igen Lösung von Dithizon in Methylcellosolve, mischt und mißt nach 10 min die Absorption bei 525 mμ in einer 5 cm-Zelle gegen eine gleich konzentrierte Lösung der Reagenzien. Die Eichkurve, die mit bekannten Mengen Zink in gleicher Weise aufgenommen wird, muß für jede neue Pufferlösung erneut aufgestellt werden. — Zur *Analyse von Plasma und Serum* wird die Probe mit 0,6 ml 6 n Salzsäure und nach 15 min mit 0,4 ml 40%iger Trichloressigsäure auf 1 ml Serum versetzt. Man zentrifugiert, läßt 15 min stehen und verwendet dann 1,5 ml davon zur Zinkbestimmung. — Die *Pufferlösung* wird erhalten durch Auflösen von 1730 g Natriumthiosulfat, 298 g Natriumacetat und 20 g Kaliumcyanid (zur Maskierung von Cu) in etwa 2 l Wasser. Mit Eisessig wird der p_H-Wert 5,5 eingestellt, mit Wasser wird auf 4 l verdünnt und dann mit einer Lösung von Dithizon in CCl_4 ausgeschüttelt, um Spuren von Zink zu entfernen. G. Denk.

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Zink und Kupfer mit „Zincon", o-{2-[α-(2-Oxy-5-sulfophenylazo)-benzyliden]-hydrazin}-benzoesäure, berichten R. M. Rush und J. H. Yoe[1] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand[2]. Danach bilden sowohl Zink als auch Kupfer mit dem Reagens einen tiefblauen Komplex; das Lambert-Beersche Gesetz ist bei einem Gehalt von 0,1—2,4 mg Zn bzw. Cu/l erfüllt. Da der Zinkkomplex nur in dem p_H-Bereich von 8,5—9,5, der Kupferkomplex dagegen schon ab p_H 5,0—9,5 beständig ist, erlaubt diese Methode die Bestimmung der beiden Metalle nebeneinander, indem die Absorption der zu untersuchenden Lösung einmal bei p_H 5,2, zum anderen bei p_H 9,0 gemessen wird. Die Absorptionsmaxima der Zink- und Kupferkomplexlösungen liegen nahe beieinander (Zn: 620 mμ, Cu: 600 mμ), so daß zur Vereinfachung der Auswertung alle Messungen ohne bemerkenswerte Fehler bei 600 mμ ausgeführt werden können. Beide Elemente sind noch in einer Konzentration von 0,003 μg/ml



bestimmbar. — Folgende Kationen stören das Verfahren: Al, Be, Bi, Cd, Co^{II}, Cr^{III}, Fe^{III}, Mn^{II}, Mo^{VI}, Ni^{II} und Ti^{IV}. Ihre Anwesenheit erfordert eine Abtrennung des Zinks vor der Bestimmung. Sie erfolgt durch den Anionenaustauscher Dowex 1 (50—100 mesh). — Im gelösten Komplex sind Reagens und Metall im Molverhältnis 1:1 vorhanden. Eine Reagenslösung, deren Molarität 12×10^{-5} übersteigt, bewirkt eine Abnahme der Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode. Dagegen sind

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1345—1347 (1954). Univ. Charlottsville, Va. (USA).

[2] Vgl. Yoe, J. H., u. R. M. Rush, Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 526 (1952); vgl. diese Z. **138**, 131 (1953). — Das Reagens kann von der La Motte Chemical Products Co., Towson, Baltimore 4, Md., bezogen werden.

die Reihenfolge der Zugabe der Reagens- und Pufferlösungen, sowie deren Volumina, sofern sie unter 25 ml bleiben, bei Zinklösungen von 2 mg/l ohne Einfluß auf die Absorption. — *Arbeitsvorschrift.* a) *Zinkbestimmung.* 10 ml neutrale Probelösung (25—100 μg Zn), 10 ml Pufferlösung (p_H 9,0) und 3 ml rote Zinconlösung (0,130 g Zincon und 2 ml 1 m Natronlauge in 100 ml Lösung) werden vermischt, auf 50 ml aufgefüllt, und davon die Absorption bei 620 mμ (Beckmann-Spektralphotometer, Modell DU) gegen eine unter gleichen Bedingungen ohne Zink hergestellte Mischung gemessen. An Hand einer Eichkurve wird der Zinkgehalt ermittelt. Der mittlere Fehler beträgt 1% bei einem Gehalt von 1,00 mg Zn/l. — b) *Abtrennung des Zinks von anderen Metallen.* Die Austauschersäule (Füllhöhe 5 cm, ⌀ 0,5 cm) wird mit 30 ml 0,01 n Salzsäure gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird als Vergleichslösung verwendet. Dann schickt man die an HCl 1—3 molare Probelösung (25—100 μg Zn) durch die Säule (1 ml/min). Nach dem Nachspülen mit 50 ml 1 n Salzsäure wird das Zink durch 30 ml 0,01 n Salzsäure eluiert und nach a) gemessen. — c) *Bestimmung von Zink und Kupfer nebeneinander.* In einem 50 ml-Meßkolben werden 10 ml neutrale Probelösung (25—100 μg Cu + Zn) mit 10 ml Pufferlösung (p_H 5,2) und 3 ml Zinconlösung vermischt und die durch den Cu-Gehalt allein bewirkte Absorption gemessen. Eine zweite Probe von 10 ml wird durch einen anderen Puffer auf p_H 9,0 gebracht. Die nun gemessene Absorption kommt der Summe der Zn- und Cu-Gehalte zu. Die Differenz beider Meßergebnisse ergibt den Zinkgehalt der Lösung.

H. Specker.

Cadmium. *Ein Verfahren zur Schnellbestimmung* gründen J. Kinnunen und B. Wennerstrand[1] darauf, daß sich Cadmium ähnlich wie Zink[2] in Form des Rhodanidkomplexes mit organischen Lösungsmitteln extrahieren und dadurch von anderen Metallen trennen läßt. Als bestes Extraktionsmittel für den Cadmiumkomplex erwies sich n-Butylphosphat, das aber wegen seiner Viscosität zweckmäßig mit Methyläthylketon oder Methyl-n-propylketon im Volumverhältnis 1:1 gemischt wird. Im Extrakt kann Cadmium *komplexometrisch* bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich zur Trennung des Cadmiums von Cu, Ni und Co. Außerdem werden verschiedene Möglichkeiten zur Trennung des Cadmiums von Zink angegeben. — *Cd-Bestimmung in einer Cd-Cu-Legierung.* Man löst 1 g der Legierung in 10 ml Salpetersäure (1:1), kocht, kühlt ab, neutralisiert mit Ammoniak, gibt gesättigte Thioharnstofflösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung und 30 ml 50%ige Ammoniumrhodanidlösung zu und extrahiert mit 20 ml eines 1:1-Gemisches aus n-Butylphosphat und Methyläthylketon. In einem 400 ml-Becherglas versetzt man den Extrakt mit 30 ml einer Pufferlösung, die 350 ml konz. Ammoniak und 54 g Ammoniumchlorid im Liter enthält, verdünnt auf 150—200 ml, gibt 30 bis 50 ml Aceton, 1—2 ml 20%ige Kaliumcyanidlösung, 5—10 ml 0,005 m Zinkkomplexonatlösung zu und titriert das Cadmium mit 0,01 m Komplexon III-lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator[2]. — *Die Trennung von Zink und Cadmium* ist durch Extraktion des Zinks aus einer schwach sauren, Zink und Cadmium sowie Rhodanid enthaltenden Lösung mit einem Gemisch aus 1 Teil Amylalkohol und 4 Teilen Äther möglich. Außerdem läßt sich Zink zusammen mit Cadmium wie oben bei der Cadmiumbestimmung angegeben mit dem Gemisch aus n-Butylphosphat/Methyläthylketon extrahieren und anschließend das Cadmium mit einer Lösung, die 100 g Ammoniumrhodanid, 150 ml konz. Salzsäure und 50 g Ammoniumchlorid im Liter enthält, wieder aus der organischen Phase entfernen. Jedoch ist die Trennwirkung der letzteren Methode nicht so gut wie die Extraktion des

[1] Chemist-Analyst **43**, 34—35 (1954). Outokumpu Oy, Metallwerke, Pori (Finnl.).

[2] Kinnunen, J., u. B. Wennerstrand, Chemist-Analyst **42**, 80 (1953); vgl. diese Z. **143**, 213 (1954).

Zinks mit dem Amylalkohol/Äthergemisch, die sich auch zur Abtrennung großer Zinkmengen von wenig Cadmium eignet. Bei *sehr kleinen Cadmiumgehalten* fällt man das Cadmium aus der sehr viel Zink enthaltenden Lösung nach H. FLASCHKA[1] aus heißer, ammoniakalischer Lösung mit Thioharnstoff oder Thioacetamid, extrahiert aus der sauren Lösung des gelösten Cadmiumniederschlages wie oben mit der Amylalkohol/Äthermischung das Zink und erfaßt anschließend nach Neutralisation mit Ammoniak durch Zugabe von 2 g Ammoniumhydrogenfluorid und 4 g Ammoniumrhodanid das Cadmium wie bei der Cadmiumbestimmung angegeben. Diese Methode eignet sich für Zink-Cadmiumlegierungen, die nur 0,005% Cd enthalten.

K. BRODERSEN.

V. I. KUMOV[2] beschreibt *ein jodometrisches und ein alkalimetrisches Verfahren zur Cadmiumbestimmung*. Man fällt mit Antipyrin-Bromidreagens(I) (5 g Antipyrin + 10 g KBr in 85 ml 0,25 n Schwefelsäure) als $[C_{11}H_{12}ON_2H]_2[CdBr_4] \cdot 2C_{11}H_{12}ON_2$, löst den Niederschlag in Wasser und versetzt mit überschüssiger Jodlösung: $C_{11}H_{12}ON_2 + J_2 \rightarrow C_{11}H_{11}ON_2 \cdot J + HJ$. Der unverbrauchte Jodrest wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert (1 ml 0,1 n Jodlösung ~ 1,405 mg Cd). Zur alkalimetrischen Bestimmung titriert man die wäßrige Lösung des Antipyrin-$CdBr_4$-Niederschlages unmittelbar mit Lauge gegen Methylorange als Indicator und verbraucht 2 Mole NaOH für 1 Mol des Niederschlages (1 ml 0,1 n Natronlauge ~ 5,62 mg Cd). Der Bestimmungsfehler beträgt $\pm 3\%$. Mg, Al, Cu, Zn, Co, Ni u. a. Metalle stören nicht. — *Ausführung*. Man fällt die Cadmiumlösung mit Reagenslösung (I), filtriert durch einen Filtertiegel, bringt den Niederschlag mit dem Filtrat in den Tiegel und wäscht 1—2mal mit kleinen Mengen 1 : 1 verdünnter Reagenslösung. Hierauf löst man den Niederschlag in 25—30 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 3 g Natriumacetat und 25—30 ml 0,1 n Jodlösung, schüttelt in einer Glasstöpselflasche 30—40 min kräftig durch, fügt 25—50 ml Äthylalkohol zur Auflösung der dunkelbraunen Fäden zu und titriert den Jodüberschuß mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurück. — Zur alkalimetrischen Bestimmung löst man den gewaschenen Niederschlag in 50 ml Wasser unter schwachem Erwärmen, verdünnt auf 150 ml und titriert nach Zusatz von 5 Tropfen Methylorangelösung mit 0,1 n Natronlauge. — *Analyse von Legierungen*. Man löst 1 g „Elektron" in Schwefelsäure (1 : 10), 1 g Bronze in 10 ml Salpetersäure (1 : 1), fällt mit der Reagenslösung und verfährt weiter wie angegeben.

A. von WILPERT.

Quecksilber. *Der Nachweis* läßt sich nach A. JÍLEK und J. BRANDŠTETR[3] durch Reduktion von Alkaliquecksilber(II)-jodid bzw. Alkaliquecksilber(II)-cyanid mit Formaldehyd (oder Hydrazinhydrat, Hydroxylamin, Dithionit, Antimonit) zu Hg-Metall führen. *Nachweis neben Kationen der I. bis V. analytischen Gruppe*. Man erwärmt die schwach salzsaure Lösung mit einigen Kaliumchloratkriställchen 2 min lang auf dem siedenden Wasserbad und fügt, ohne auf abgeschiedene Metazinnsäure oder Antimonsäure zu achten, in der Kälte 1—2 ml gesättigte Weinsäurelösung, 10%ige Kaliumjodidlösung im Überschuß und 20%ige Natriumhydroxydlösung bis zur deutlichen alkalischen Reaktion zu. Die trübe Lösung klärt man durch Zugabe einiger Tropfen 5%iger Kaliumcyanidlösung. In Gegenwart von Silber versetzt man nach dem Auflösen von Silberjodid mit einem Kaliumcyanidüberschuß. Zur ausgekühlten Lösung fügt man einige Tropfen 40%ige Formaldehydlösung, worauf sich Quecksilber grauschwarz metallisch ausscheidet (Bi wird erst in der Wärme reduziert). Enthält die Prüflösung Salpetersäure oder andere oxydierende Stoffe, so ist mehr Formaldehyd zuzufügen (1—2 ml). Derart sind noch

[1] Diese Z. **137**, 107 (1952).

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 229—232 (1954) [Russisch]. Medizin. Inst. Molotow.

[3] Chem. Listy **48**, 386—390 (1954). Militär-Techn. Akad., Brünn.

0,02 mg Quecksilber in 5 ml salpetersaurer Lösung nachweisbar neben der 20fachen Menge der Kationen Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+ sowie der Kationen der fünften analytischen Gruppe und geringen Mengen Cr^{3+} und Mn^{2+}. Ist Gold vorhanden, muß Kaliumcyanid schon in die noch saure Lösung gegeben werden, weil sonst dadurch bereits Reduktion erfolgt[1]. So aber sind 0,02 mg Quecksilber neben der 200fachen Menge Gold in 5 ml Lösung festzustellen. — *Zum Nachweis des Quecksilbers neben größeren Mengen der Metalle der Kupfergruppe oder größeren Mangan- oder Chrommengen* ist zunächst die übliche Trennung durch Fällen mit H_2S aus saurer Lösung, Behandeln des Niederschlages mit gelbem Schwefelammonium und des verbleibenden Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure (1:2) auf dem Wasserbade notwendig. Das ungelöst gebliebene HgS kann dann entweder mit Salzsäure-Kaliumchlorat in Lösung gebracht und die Lösung wie oben angegeben geprüft werden, oder man versetzt es in der Porzellanschale mit 5 ml 10%iger KJ-Lösung oder 40%iger KBr-Lösung und 5 ml 2 n Salzsäure, löst durch kurzes Kochen und macht mit 20%iger Natronlauge alkalisch. Auf Zugabe von 40%iger Formaldehydlösung fällt metallisches Quecksilber aus. 0,1 mg Hg ist so neben der 100—200fachen Menge Bi, Cu, Pb, Cd, Cr^{III}, Mn^{II} nachweisbar. — *Nachweis in Zinnober.* 5—10 mg fein zerkleinerte Probe kocht man unter Zufügen von 3 ml 10%iger KJ-Lösung 1 min im Reagensglas mit 3 ml 2 n Salzsäure. Nach dem Absetzen des Unlöslichen (Silicate) versetzt man die klare Lösung in der Schale mit 1—2 ml gesättigter Weinsäurelösung, vertreibt durch Aufkochen den Schwefelwasserstoff, macht mit 20%iger Natronlauge alkalisch und gibt nach dem Auskühlen einige Tropfen 40%ige Formaldehydlösung zu. H. Freytag.

Ein spezifisches Bestimmungsverfahren für einwertiges Quecksilber läßt sich nach J. Plank[2] auf die Fällung mit *Adipinsäure* gründen, da diese mit keinem anderen Kation einen Niederschlag gibt. — *Ausführung.* Der Niederschlag besitzt eine merkliche Löslichkeit in Wasser, er wird deshalb aus nicht zu verdünnter $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung mit überschüssiger, gesättigter Adipinsäurelösung gefällt. Um die durch Hydrolyse des Quecksilbernitrats entstandene Salpetersäure, die auf den Niederschlag lösend wirkt, zu neutralisieren, gibt man nach der Fällung 0,5 n Natronlauge bis zum Umschlag von Thymolblau nach gelb hinzu. Frühestens nach 2 Std wird der weiße, kristalline Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel G 4 filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und 1 Std bei 110° C getrocknet. Der Faktor ist 0,7358. Die angeführten Beleganalysen zeigen Abweichungen zwischen 0 und — 4%. G. Denk.

D. R. Idler[3] untersucht die *Anwendbarkeit der Adipinsäure zur Quecksilberbestimmung* genauer, verwendet aber nicht einwertiges sondern zweiwertiges Quecksilber. Bei p_H 2—3 fallen mit dem Quecksilber Bi, Fe, Ti, Zr, Th, U^{VI}, Sn, Mn, Si und Te^{VI}. Man trennt von diesen Metallen durch Extraktion des Quecksilbers als Chloridkomplex. Eisen und Tellursäure müssen vor der Fällung mit Adipinsäure abgetrennt werden, weil sie die Chloridextraktion von Hg stören. Die Genauigkeit der gravimetrischen und der volumetrischen Methode beträgt ± 0,1%. — *Ausführung. Volumetrisch.* Ein aliquoter Teil der 0,08—0,1 g Hg enthaltenden Lösung wird mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Dabei soll anscheinend ohne Quecksilberverlust (!) die Halogenwasserstoffsäure entfernt werden. Nachdem man mit 10%iger Natronlauge den p_H-Wert auf ungefähr 3 gebracht hat, gibt man 35 ml

[1] Sthatis, E.: diese Z. **99**, 106 (1934).

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 387—390 (1953). Akad. Wiss. Budapest.

[3] Chemist-Analyst **43**, 9—10 (1954). Univ. of Brit. Columbia, Vancouver (Canada).

einer 0,03 m Adipinsäurelösung zu, korrigiert den p_H-Wert auf 2,5, filtriert, wäscht mit Wasser, extrahiert 3—4mal mit je 20 ml gesättigter Kochsalzlösung, sättigt den Extrakt mit Schwefelwasserstoff, kocht mindestens 10 min zur Entfernung von überschüssigem H_2S und titriert nun die freigesetzte Adipinsäure mit eingestellter Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Zur *gravimetrischen* Hg-Bestimmung fällt man in gleicher Weise, trocknet das Hg-Adipinat bei 140 C und wägt. Der Faktor ist 0,5819. K. Brodersen.

M. N. Das[1] verwendet die Erscheinung, daß HgO in wäßrigem Aceton unter Bildung der Komplexverbindung $3HgO \cdot 2C_3H_6O$ löslich ist, *zur alkalimetrischen Bestimmung des Quecksilbers und zu seiner Trennung von anderen Schwermetallen.* Die Lösung, die etwa 10% Aceton enthalten soll, wird mit Phenolphthalein oder Thymolblau und einem geringen Überschuß an Natronlauge versetzt. Der Überschuß wird wieder genau neutralisiert und dann wird für je 0,2 g Hg mit 2 g KJ oder 1 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ versetzt. Das nach den Gleichungen $HgO + 4KJ + H_2O = K_2HgJ_4 + 2KOH$ bzw. $HgO + 2Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2Hg(S_2O_3)_2 + 2NaOH$ in Freiheit gesetzte Alkali kann sehr scharf mit Schwefel-, Salpeter- oder Überchlorsäure unter Verwendung von Thymolblau oder Phenolphthalein als Indicator titriert werden. Mit Salzsäure ist der Endpunkt schlecht zu erkennen. Es empfiehlt sich in diesem Fall einen Mischindicator aus 1 Teil α-Naphtolphthalein und 3 Teilen Phenolphthalein zu verwenden. Da andere Metalle mit NaOH ausgefällt werden, HgO dagegen als Acetonkomplex gelöst bleibt, ist eine Trennung möglich. Bei Gegenwart von Cu, Ni oder Co versetzt man die Lösung, die 10—20% Aceton und Phenolphthalein oder Thymolblau enthält, mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, filtriert den Niederschlag, wäscht mit einer sehr verdünnten NaOH-Lösung in 10%igem Aceton und bestimmt dann im Filtrat das Quecksilber. — Zur Abtrennung von Pb, Bi, Cd und ebenso von Ba, Sr, Ca und Mg, wird nach der Neutralisation mit Natronlauge noch Sodalösung zur vollständigen Ausfällung zugegeben. Man filtriert und wäscht mit einer wäßrigen Aceton-Na_2CO_3-Lösung. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, CO_2 verkocht und dann Hg titriert. — Um Zn, Al und Sn vollständig zu fällen, muß ein bestimmter p_H-Wert bei der Neutralisation der acetonhaltigen Lösung mit NaOH-Lösung eingehalten werden, z. B. für Zn etwa p_H 9 (eben auftretende Blaufärbung von Thymolblau). Nach der Filtration wird mit wäßrigem Aceton gewaschen; im Filtrat kann dann Hg ermittelt werden. — Von den gebräuchlichsten Anionen stören Br^-, J^-, SCN^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$ und PO_4^{3-}. Die Halogene, SCN^- und CN^- können mit Ag^+-Ionen, PO_4^{3-} kann mit Ba^{++}-Ionen gefällt, Thiosulfat zu Sulfat oxydiert werden.

Zur ultravioletts pektrophotometrischen Bestimmung von Quecksilber verwenden G. E. Markle und D. F. Boltz[2] den farblosen Quecksilberrhodanidkomplex, der bei 281 mμ ein charakteristisches Absorptionsmaximum aufweist und wahrscheinlich die Zusammensetzung $Hg(SCN)_4^{2-}$ hat. Die Messung kann in Wasser oder in 1-Butanol (Absorption bei 286 mμ), mit dem die Komplexverbindung leicht extrahiert werden kann, ausgeführt werden. In wäßriger Lösung können nach diesem Verfahren 1—12 μg/ml, in Butanol 1—20 μg/ml Hg erfaßt werden. Die Bestimmung, wird durch eine Anzahl von Ionen, die mit Quecksilber Niederschläge oder Komplexe bilden, oder in der Nähe von 281 mμ absorbieren, gestört, wie z. B. durch Nitrat, Nitrit, Dichromat, Vanadat, Cu, Co, Fe, Pb, Sn, Bi. Die Konzentration an freier Säure sollte nicht über 1 n sein. — *Ausführung.* Zu 25 ml der Lösung, die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1406—1408 (1953). Indian Assoc. for Cultivation of Sci., Calcutta (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 447—449 (1954). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

0,1—3,0 mg Hg in 100 ml enthält, gibt man 20 ml einer 5%igen Kaliumrhodanidlösung und verdünnt im Meßkolben auf 50 ml. Gemessen wurde mit einem Beckman-DU-Spektrophotometer mit 1 cm-Zelle gegen eine Lösung der Reagenzien als Vergleichswert. G. Denk.

A. E. Ballard, D. W. Stewart, W. O. Kamm und C. W. Zuehlke[1] ergänzen *die photometrische Bestimmung von Quecksilber* nach A. E. Ballard und C. W. D. Thornton[2] für die gleichzeitige Anwesenheit von organischen Substanzen. Die Methode beruht auf der hohen Absorption der eingestrahlten Hg-Linie 2536,7 durch Quecksilberdampf. Zur Analyse wird die Probe auf 450° C erhitzt und die Absorption bei 2537 Å in einem Photometer mit Quecksilberlampe gemessen.[3] Es stören hierbei verdampfbare organische Substanzen, die ebenfalls bei der angegebenen Wellenlänge eine hohe Absorption zeigen. Die Verfasser korrigieren diesen Fehler auf folgende Weise: Zuerst wird die Probe im „Quecksilberphotometer" gemessen und dann sofort in einem Beckman-DU-Spektralphotometer bei einem Eintrittsspalt von 0,8 mm; das ergibt eine spektrale Spaltbreite von 32 Å. Unter diesen Bedingungen hat Quecksilberdampf keine merkliche Absorption, da Quecksilber nur bei der Wellenlänge 2536,7 Å absorbiert. Die von Quecksilber aufgenommene Energie macht dann nur ein Bruchteil der im Beckman-DU-Spektralphotometer eingestrahlten Gesamtenergie aus. Durch einfache Subtraktion der im „Quecksilberphotometer" und im Beckman-Spektralphotometer gemessenen Absorption, erhalten die Verf. nach vorausgehender Eichung gute Analysenwerte. In der Originalarbeit sind die erhaltenen Hg-Werte mit Benzol, Pyridin und Aceton als Zusatzsubstanzen belegt. H. Specker.

Bor. *Zur Bestimmung von Borat in kobalt- oder chromhaltigen Lösungen* führt S. Z. Haider[4] das Kobalt in den Cyanidkomplex über und scheidet das Chrom als Bariumchromat ab. Wenn viel Kobalt vorliegt, kann die Farbe des Komplexes die Titration stören. Man fällt dann die Hauptmenge als Silbercyanokobaltat(III) aus. Die Borsäure wird wie üblich bei Gegenwart von Glycerin gegen Phenolphthalein titriert. Die Fehler der Beleganalysen sind kleiner als $\pm 1\%$. — *Ausführung.* Zur Lösung mit höchstens 0,06 g Co gibt man soviel einer 14%igen KCN-Lösung, bis der Niederschlag eben wieder gelöst ist; ein Überschuß ist zu vermeiden. Dann versetzt man mit Wasserstoffperoxyd, kocht und fügt 5—10 ml verdünnte Salpetersäure hinzu. Man verdünnt auf 150 ml, kocht wieder, neutralisiert den Überschuß der Salpetersäure und titriert dann die Borsäure. — Bei Anwesenheit von mehr Kobalt säuert man nach Zugabe von H_2O_2 mit verdünnter Salpetersäure an und versetzt mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung bis die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Silber darf keinesfalls im Überschuß vorhanden sein. Der Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballt, wird filtriert und mit warmem Wasser gewaschen. — Die Lösung, die Chrom(III)-chlorid und Borsäure enthält, wird mit 0,5—1 g Na_2O_2 am Rückflußkühler gekocht bis sie klar ist. Nach dem Abkühlen wird mit 20—30 ml 2 n Salzsäure und 10—20 ml einer 5%igen $BaCl_2$-Lösung versetzt. Die Lösung muß so sauer sein, daß noch kein Bariumchromat ausfällt. Man verdünnt auf 150 ml, erhitzt zum Sieden, kühlt, stumpft mit 2 n Natronlauge ab und neutralisiert genau mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylrot. G. Denk.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 921—922 (1954). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 893 (1941).

[3] Zuehlke, C. W., and A. E. Ballard: Analyt. Chemistry **22**, 953 (1950); vgl. diese Z. **134**, 138 (1951).

[4] Analyst (London) **79**, 454—456 (1954). Univ. Dacca (Ost-Pakistan).

Die Bestimmung von Borsäure und Borat ist nach S. Z. HAIDER[1] auch *bei Anwesenheit von Silber* durch einfache Titration möglich, wenn man dieses Metall mit Thiosulfat in ein Komplexsalz überführt. — *Methode.* Die Silberborat enthaltende Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure (1 + 60) bis zur Methylrotfärbung versetzt und mit warmem Wasser (CO_2-frei) unter Rückflußkühlung erhitzt, bis alles Silber als Chlorid ausgefallen ist. Aus einer Bürette gibt man dann vorsichtig unter Umschütteln 0,1 n Thiosulfatlösung zu, bis sich der Niederschlag gerade auflöst. Die klare Lösung wird nach Zusatz von 1–2 Tr. Methylrotlösung genau neutralisiert und die Borsäure bei Gegenwart von Glycerinlösung (1 + 1) mit 0,1 n NaOH-Lösung und Phenolphthalein als Indicator titriert. Bei Anwesenheit von freier Borsäure fällt man das Silber statt mit Salzsäure mit 5%iger NaCl-Lösung (Fehlergrenze etwa ± 0,7%). J. KOCH.

Das Verfahren der Borbestimmung mit Chinalizarin wurde von E. A. JOHNSON und M. J. TOOGOOD[2] neu untersucht. Die violette Lösung von Chinalizarin in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser allmählich rot. Die Farbänderung ist geringer bei Anwesenheit von Bor. Auf die Messung dieser Farbänderung gründet sich die colorimetrische Methode der Borbestimmung, für welche die Verf. eine neue Arbeitsvorschrift geben. Außerdem wird eine einfache Titrationsmethode zur angenäherten Borbestimmung beschrieben, bei welcher die zur Erreichung eines bestimmten roten Farbtons notwendige Menge Wasser ein Maß für die vorhandene Bormenge bildet. — *Colorimetrische Bestimmung.* Zu 2 ml der wäßrigen Lösung mit 0–30 µg Bor gibt man 10 ml einer 0,01%igen Lösung von Chinalizarin in konz. Schwefelsäure (gegen Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren), kühlt ab, läßt 30 min stehen und mißt dann die Extinktion mit Orangefilter (z. B. Spekker-Filter Nr. 607) gegen eine Vergleichslösung aus 10 ml Reagenslösung und 2 ml Wasser. Mit bekannten Mengen Bor wird eine Eichkurve aufgestellt. Im Bereich von 0 bis 10 µg Bor ist die Methode auf 0,2 µg B genau. — *Titrimetrische Bestimmung.* Man versetzt genau 1 ml der wäßrigen Lösung, die bis zu 10000 µg Bor enthalten kann, mit 10 ml einer 0,001%igen Lösung von Chinalizarin in konz. Schwefelsäure, kühlt und titriert dann tropfenweise mit Wasser unter jedesmaligem Kühlen auf Raumtemperatur, bis (bei Beobachtung gegen einen weißen Hintergrund) Farbengleichheit mit einer Vergleichslösung erreicht ist, die 1 ml Wasser an Stelle der Borlösung enthält. Nach dem gleichen Verfahren wird mit bekannten Bormengen eine Eichkurve aufgestellt. Sie ist im Bereich 0–1000 µg Bor eine Gerade, wenn man den Logarithmus der Bormenge (in µg) gegen die verbrauchte Menge Wasser aufträgt. 10 mg Mg, Ca, Al, Phosphat, 30 mg Cl, 5 mg Na und NH_4, 10 mg Fe^{III} (in Anwesenheit von Cl nur 1 mg), 10 µg Nitrat, 3 mg SiO_2 stören nicht. Fe^{II} darf nicht zugegen sein. G. DENK.

Die Borbestimmung mittels der Chinalizarinmethode[3] überprüften K. SCHARRER und H. KUHN[4] unter Verwendung des Elektrophotometers Elko II (Zeiss-Opton) und des Filters S 53. Der Anwendungsbereich des Verfahrens läßt sich nach den Befunden der Verf. bedeutend erweitern, wenn man nicht gegen borfreie Lösungen mißt, sondern gegen solche mit bekanntem Borgehalt. Für den Meßbereich 0–2 µg

[1] Analyst (London) **78**, 673—675 (1953).

[2] Analyst (London) **79**, 493—496 (1954). Hopkin and Williams Ltd., Chadwell Heath, Essex (England).

[3] Vgl. K. SCHARRER und R. GOTTSCHALL, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **39**, 178 (1935).

[4] Ber. Oberhess. Ges. Natur- und Heilk. Gießen, N. F., Naturwiss. Abh. Bd. 27 u. Festschrift W. J. SCHMIDT 72—84 (1954). Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

Bor dient eine Vergleichslösung mit 2 μg B, für den Meßbereich 0—30 μg Bor eine solche mit 30 μg B. Es ist nicht notwendig, in 98,5%iger Schwefelsäure zu arbeiten, auch in 96%iger Schwefelsäure ergibt sich eine hohe Empfindlichkeit. Die Reaktion ist sehr temperaturempfindlich. Man verwendet zweckmäßig 2 Chinalizarinlösungen, die eine mit 6 mg Chinalizarin/Liter 96%iger Schwefelsäure für den Bereich 0—5 μg B in 1 ml, die andere mit 30 mg im Liter für den Bereich 0—40 μg B in 1,5 ml wäßriger Lösung. Die Bestimmungsfehler betragen bei Bormengen von mehr als 0,2 μg B im Mittel etwa 1,9%, bei kleineren Bormengen 10% und darüber. Mit der höheren Chinalizarinkonzentration betragen die Fehler bei Bormengen über 2 μg etwa 1,6%, unter 2 μg steigen sie rasch an. In den Bereichen 0—2 μg B bzw. 0—10 μg Bor (konzentriertere Vergleichslösung) besteht lineare Abhängigkeit zwischen Extinktion und Borgehalt, so daß der Borgehalt errechnet werden kann, wenn man einerseits die Durchlässigkeit der borfreien Lösung, anderseits die einer borhaltigen Lösung gegen die passende Vergleichslösung bestimmt. Temperaturschwankungen zwischen 18 und 27° C und geringe Abweichungen der Konzentration der 96%igen Schwefelsäure haben dabei keinen Einfluß auf die Resultate. Bei Verwendung von Eichkurven muß hingegen die Temperatur konstant gehalten (man arbeitet im Thermostaten), für jede neuangesetzte Chinalizarinlösung muß die Eichkurve überprüft werden. In der Originalarbeit ist ein sehr ausführlicher Arbeitsgang für die Borbestimmung angegeben. A. Kurtenacker.

Das colorimetrische Verfahren der Borbestimmung mit Curcumin wurde von L. Silverman und K. Trego[1] neu untersucht. Die Versuche zeigen, daß zur Farbentwicklung eine gewisse, aber nicht zu große Menge Oxalsäure, ferner ein kleiner Salzsäureüberschuß und ein ebenfalls nicht zu großer Curcuminüberschuß notwendig sind. Die optimalen Verhältnisse sind in der folgenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0—25 μg B 25 ml Lösung erfüllt. Es lassen sich noch 0,2 μg B/25 ml mit einer Abweichung von maximal $\pm$0,05 μg bestimmen. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 0—20 μg B versetzt man in einem Porzellantiegel mit etwa 0,1 g festem Natriumcarbonat (bis zur alkalischen Reaktion), dampft bei 110—130° C zur Trockne ein, gibt nach dem Abkühlen zu dem Rückstand 1 Tropfen 0,3%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung, neutralisiert mit Salzsäure (1:4) bis zum Verschwinden der Rotfärbung und fügt noch einen Überschuß von 0,5 ml zu. Jetzt gibt man 0,5 ml 5%ige Oxalsäure-Acetonlösung (5 g Oxalsäure/100 ml Aceton, nur 2 Tage haltbar) und 3 ml Curcuminreagenslösung (0,0625 g Curcumin in 5 ml Diäthylenglykolmonoäthyläther (*Carbitol*) gelöst und dann auf 500 ml mit Aceton aufgefüllt, 2—3 Monate haltbar) zu und dampft bei 55° $\pm$ 3° C zur Trockne. (Dies ist der kritische Punkt der Bestimmung.) Der Rückstand ist trocken, wenn sich quadratische Kristalle im Tiegel ausbilden. Nach dem Abkühlen nimmt man den rötlichen Rückstand mit Aceton auf, filtriert über ein kleines Filter in einen 25 ml-Meßkolben, wäscht Tiegel und Filter mit Aceton aus und füllt bis zur Marke auf. Nach dem Durchmischen wird in 10 mm-Küvetten bei 535 mμ gegen einen Chemikalienblindwert gemessen. — Die Eichkurve wird mit Bortestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl.

Die gasförmigen Pyrolysenprodukte des Pentaborans, das Diboran, Tetraboran und Dihydropentaboran, können nach L. V. McCarty, G. C. Smith und R. S. McDonald[2] neben großen Mengen Pentaboran ultrarotspektrographisch quanti-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1264—1267 (1953). North Amer. Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1027—1031 (1954). General Electric. Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA).

tativ bestimmt werden. Die Spektren der reinen Komponenten und der Mischungen wurden bei einer Schichtdicke von 5,00 cm und bei Drucken bis zu 100 mm Hg von 2—15 μ mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen registriert. Zur Auswertung nach dem Grundlinienverfahren wurden die Extinktionswerte bei 4,05 μ, 4,65 μ, 5,54 μ und 6,15 μ benutzt.

Mit Hilfe der folgenden Gleichungen können die Partialdrucke der einzelnen Komponenten aus den gemessenen Extinktionen berechnet werden (Gesamtdruck 100 mm):

$$P_{B_2H_6} = -0{,}58.\,E_{4.05} + 0{,}52.\,E_{4.65} - 3{,}49.\,E_{5.54} + 14{,}81.\,E_{6.15}$$
$$P_{B_4H_{16}} = -3{,}64.\,E_{4.05} + 68{,}55.\,E_{4.65} - 1{,}45.\,E_{5.54} + 0{,}47.\,E_{6.15}$$
$$P_{B_5H_9} = -7{,}25.\,E_{4.05} + 14{,}65.\,E_{4.65} + 164{,}10.\,E_{5.54} + 0{,}45.\,E_{6.15}$$
$$P_{B_5H_{11}} = +39{,}86.\,E_{4.05} - 74{,}85.\,E_{4.65} + 2{,}48.\,E_{5.54} - 5{,}12.\,E_{6.15}$$

Mit dieser Methode können noch 0,2 Mol% Diboran, 0,6 Mol% Tetraboran und 0,7 Mol% Dihydropentaboran neben Pentaboran erfaßt werden. Hexaboran, Decaboran und polymeres $(BH)_x$ treten bei der Pyrolyse des Pentaborans nur in geringfügigen Mengen auf und verursachen wegen ihres niederen Dampfdruckes nur sehr kleine Fehler. H. Specker.

Indium. *Das polarographische Verhalten* hat M. Bulovová[1] eingehend untersucht und auf Grund der Ergebnisse folgendes analytisches Bestimmungsverfahren für Indium empfohlen: Im Gemisch mit anderen Metallen, deren Potential vom Halbstufenpotential des Indiums abweicht, eignen sich als Elektrolyte 0,1—1 m Lösungen von Kaliumjodid, -bromid oder -rhodanid oder der Acetatpuffer von p_H 4,7. Indium wird in diesen Lösungen in einer einzigen Stufe reduziert. Das Halbstufenpotential liegt zwischen — 0,50 und — 0,65 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die zu polarographierende Lösung muß immer schwach sauer sein, damit es nicht zur Hydrolyse kommt. Die Maxima können durch Gelatine oder Tylose in der Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-3}$% unterdrückt werden. In Gegenwart von Cadmium, dessen Halbstufenpotential mit dem des Indiums übereinstimmt, polarographiert man am besten in Acetatpuffer und erhält dabei die Summe Cd + In. Dann gibt man einige Kristalle Natrium-, Kalium- oder Ammoniumfluorid in die Lösung und erhält beim nochmaligen Polarographieren nur die dem Cadmium entsprechende Stufe. Das Indium ergibt sich aus der Differenz.

Über die Isolierung und Bestimmung kleiner Mengen Indium mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat berichtet V. Patrovský[2]. Indium reagiert mit Diäthyldithiocarbaminat ganz ähnlich wie Pb, Bi oder Tl[3]. Die Indiumfällung ist in dem p_H-Bereich 7—11 aus einer tartrat- und cyanidhaltigen Lösung quantitativ. Zn, Fe, Cu, Al, W sowie kleine Mengen Sn und Sb stören die Bestimmung nicht. In Gegenwart der beiden letzten Metalle darf man aber nicht mit Ammoniak sondern nur mit Alkalilauge alkalisch machen. Große Überschüsse fremder Metalle (Zn, Fe, Cu, Sn) werden vor der Indiumbestimmung möglichst vollständig entfernt. Dazu dienen bekannte Methoden, z. B. die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung (Cu, Pb, Sb, Bi, Tl), Fällung mit Schwefelsäure (Pb), mit Urotropin (Fe, Se, Al, Ti, Mn), usw. In der von den Metallen befreiten Lösung bestimmt man Indium wie folgt: Man versetzt mit der hinreichenden Menge 10%iger Seignettesalzlösung, macht mit Natronlauge oder

[1] Chem. Listy **48**, 655—662 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Chem. Listy **48**, 1047—1050 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Metalle, Panenské Břežany.

[3] Vgl. V. Šedivec und V. Vašák: Chem. Listy **46**, 607 (1952); vgl. diese Z. **141**, 145 (1954).

Ammoniak (s. oben) alkalisch und gibt genügend KCN-Lösung zu, um Cu, Zn, Cd, zu binden. Die klare Lösung bringt man auf p_H 8—10 und fällt in gelinder Wärme mit 10—25 ml 2%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht zuerst mit Ammoniumnitratlösung, dann mit warmem Wasser, trocknet bei 105° C und wägt (Umrechnungsfaktor 0,2050). Man kann auch durch ein Papierfilter filtrieren, veraschen, bei 900° C glühen und als In_2O_3 wägen (Umrechnungsfaktor 0,8270). Ferner ist an Stelle der Wägung die polarographische oder colorimetrische Bestimmung möglich[1]. A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Indium als Dithizonkomplex und seine Abtrennung von anderen Elementen durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff gelingt nach K. E. Klejner und L. V. Markova[2] nur in einem sehr engen p_H-Bereich. Um vollständigen Übergang des Indiumkomplexes in die organische Phase zu erreichen, muß man einen mindestens 20%igen Überschuß von Dithizon anwenden und die beiden Phasen müssen mindestens 6 Std miteinander in Berührung bleiben. Die wäßrige Lösung von Indiumchlorid wird (bei Abwesenheit puffernder Substanzen) durch Zusatz von Salzsäure oder Ammoniak auf p_H 3,5 gebracht (Kontrolle elektrometrisch mit Glaselektrode). Bei Anwendung von Puffermischungen aus Natriumacetat-Salzsäure oder Essigsäure-Ammoniak müssen die p_H-Grenzen 4—4,3 eingehalten werden. Sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren p_H-Werten fällt die Menge des in die organische Phase übergehenden Indiums stark ab. (Durch dieses Verhalten unterscheidet sich Indium von den meisten übrigen Elementen, deren Dithizonate in einem breiten p_H-Bereich, beginnend von einer charakteristischen unteren Grenze ausgeschüttelt werden können.) Auch bei Anwendung eines geringeren Dithizonüberschusses oder bei geringerer Berührungsdauer der beiden Phasen wird die Extraktion unvollständig; daher ist eine Extraktionstitration (wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Dithizonlösung, bis die grüne Farbe nicht mehr verschwindet) nicht exakt ausführbar. Die rote Lösung des Indiumdithizonats hat eine maximale Lichtabsorption bei etwa 620 mμ. Die Messungen wurden mit dem Filter 6 des Zeißschen Stufenphotometers ausgeführt, das für Wellenlängen zwischen 476 und 516 mμ durchlässig ist. Da in diesem Spektralgebiet auch Dithizon (in Tetrachlorkohlenstoff gelöst) eine beträchtliche Absorption aufweist, schüttelt man die bei der Extraktion erhaltene organische Phase kurz mit einer stark verdünnten Ammoniaklösung (1:1000), wobei das freie Dithizon in die wäßrige Phase übergeht, das Indiumdithizonat aber nicht merklich zersetzt wird. — Enthält die zu untersuchende Lösung Metalle, deren Dithizonkomplexe schon bei $p_H < 2{,}5$ ausschüttelbar sind, so können diese vor der Extraktion des Indiums ausgeschüttelt werden. Auf diese Weise konnten die Verf. Kupfer oder Quecksilber in der 100fachen Menge ohne Verlust an Indium abtrennen. Ebenso müßte auch die Abtrennung von Palladium, Gold, Platin und Silber möglich sein. Die Elemente Kobalt, Nickel, Blei und einwertiges Thallium dürften die direkte Bestimmung von Indium nicht stören, da ihre Dithizonate erst bei höheren p_H-Werten ausschüttelbar sind. Kleine Mengen Zink oder Cadmium (als deren Begleiter Indium häufig auftritt) können vor der Extraktion des Indiums bei p_H 7—7,5 ausgeschüttelt werden. Bei Anwesenheit von Zink oder Cadmium in 15fachem oder größerem Überschuß, oder von Zinn, Wismut oder 3wertigem Thallium ist die Tarnung dieser Elemente durch stärkere Komplexbildner erforderlich. W. Antoni.

Thallium. *Die qualitative und quantitative Erfassung von Thallium* ist Gegenstand einer ausführlichen Literaturübersicht (61 Literaturzitate) von J. R. A.

[1] Vgl. V. Šedivec und V. Vašák: Chem. Listy **46**, 607 (1952); vgl. diese Z. **141**, 145 (1954).

[2] Ž. anal. Chim. **8**, 279—285 (1953) [Russisch]. Akad. Wiss., Kiew.

Anderson[1]. Der spektroskopische *Nachweis* wird vom Verf. als der geeignetste empfohlen, Fluorescenz- und mikrochemische Methoden führen jedoch ebenfalls zum Ziel, wobei bei der Besprechung der einzelnen Methoden auf Widersprüche bezüglich der Angaben für Fluorescenznachweise hingewiesen wird. Als beste gravimetrische *Bestimmungsmethode* wird die Ausfällung als Thalliumchromat angesehen, während als volumetrische Methode die Titration mit Kaliumjodat empfohlen wird. Beschrieben werden außerdem die potentiometrischen, konduktometrischen, elektrolytischen, colorimetrischen, spektrographischen, polarographischen, radiochemischen und chromatographischen Methoden.

H. Schmidt, Wiesbaden.

Zum Nachweis geringer Mengen Thallium verwenden F. Feigl, V. Gentil und D. Goldstein[2] die Umsetzung von $[TlBr_4]^-$ mit *Rhodamin B*. Schüttelt man den dabei gebildeten in Wasser unlöslichen Niederschlag mit Benzol, so löst er sich darin mit rotvioletter Farbe und die Benzolschicht zeigt im UV-Licht je nach der Niederschlagsmenge orange bis rötliche Fluorescenz. — *Ausführung.* In einem Mikroreagensglas oxydiert man 1 Tropfen der Probelösung mit 1 Tropfen Bromwasser, entfernt das überschüssige Brom mit 1 Tropfen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Sulfosalicylsäure, gibt dann 1 Tropfen einer Rhodamin B-Lösung (0,05%ig in konz. Salzsäure) und 6—8 Tropfen reinstes Benzol zu, schüttelt und beobachtet die Fluorescenz der roten Benzolschicht im UV-Licht. Es können noch 0,03 μg Tl nachgewiesen werden. — Da Au-, Hg- und Sb-Salze stören, wird bei deren Anwesenheit ein Kupfer- oder Messingdraht in die salzsaure Analysenlösung gebracht und diese 5 min in siedendes Wasser gestellt, wodurch diese Salze zum Metall reduziert werden. Neben 500 μg Au, Hg, Sb kann noch 0,1 μg Tl erkannt werden. — *Um Tl in extrem verdünnten Lösungen nachzuweisen*, wird es durch Ausfällung von Braunstein angereichert. Man gibt zur Probelösung (20—500 ml) 0,5—3 ml einer 0,1%igen Mangansulfatlösung, ferner Bromwasser bis zur Gelbfärbung und einen geringen Überschuß an Natronlauge. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird der ausgeschiedene Braunstein filtriert, einmal mit heißen Wasser gewaschen, mit 1 ml Salzsäure (1:1), die etwas Na_2SO_3 enthält, gelöst, SO_2 weggekocht, Bromwasser bis zur Gelbfärbung zugegeben und dann mit 1 Tropfen einer 10%igen Sulfosalicylsäurelösung das überschüssige Brom reduziert. Nach Zugabe von 1 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Rhodamin B wird mit 20 Tropfen Benzol ausgeschüttelt. In 500 ml Wasser ist so noch 0,1 μg Tl nachweisbar.

Zum mikrochemischen Nachweis von Thallium haben C. Mahr und H. Klamberg[3] die schon 1938 von C. Mahr und H. Ohle[4] beschriebene Fällung mit Thiocarbamid (= „TCA") erweitert: Man dampft die saure Tl^I- oder Tl^{III}-Lösung auf einem Objektträger fast zur Trockne ein, gibt einen kleinen Tropfen 10%iger Überchlorsäure, einen Tropfen 1 m TCA-Lösung hinzu und stäubt noch einige Körnchen festes TCA in die Flüssigkeit. Unter dem Mikroskop sind dann spätestens nach 1 min die spitzen Nadeln des Thallium-Thioharnstoff]erchlorates $[Tl(TCA)_4]ClO_4$ zu sehen (Abbildung im Original). Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,008 μg Tl, die Grenzkonzentration bei 1:350000. — Eine große Anzahl von Elementen stört den Nachweis nicht, einige andere beeinflussen die Reaktion jedoch. So färbt sich bei Anwesenheit von Te, Bi oder Sb die Lösung gelb, bei Fe

[1] Analyt. Chemistry **25**, 108—112 (1953). Univ. Technol., Sydney (Australien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 393—399 (1953). Lab. de Producao Mineral, Ministério Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 390—395 (1953). Univ. Marburg (Lahn).

[4] diese Z. **115**, 254 (1938/39).

rosa. Farbeffekte und teilweise auch Niederschläge können auftreten mit Pt, Au, Ag, Hg, Cu, Chromat, Se und K. Doch gelingt in allen diesen Fällen der Nachweis noch bis zu einem 100fachen, teilweise sogar 500fachen Überschuß des betreffenden Ions, wenn ein genügender Überschuß von TCA verwendet wird. Liegt Bleinitrat vor, so bilden sich die Nadeln des sehr schwerlöslichen Bleithiocarbamidnitrates. Man raucht dann erst 2mal mit Überchlorsäure auf dem Objektträger ab und gibt, wenn viel Blei vorhanden ist, nur festes TCA hinzu. Die Nadeln der Thalliumverbindung erscheinen dann sehr schnell an den Körnchen des festen TCA, während die prismatischen Kristalle des ebenfalls schwer löslichen Bleithiocarbamidperchlorates erst allmählich vom Rande her wachsen. G. Denk.

Zur schnellen Bestimmung von Diamant neben anderen Formen des Kohlenstoffes eignet sich nach F. S. Phinney[1] die Behandlung der Probe mit Perchlorsäure in Anwesenheit von Vanadinsäure als Katalysator. Kohle sowie Graphit werden in etwa 30 min vollkommen oxydiert (in Abwesenheit des Katalysators würde die Oxydation etwa 10mal so lange dauern). Diamant wird selbst in 5—6 Std nicht nachweisbar angegriffen. — *Ausführung.* Man verdampft die Probe mit rauchender Salpetersäure zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit 10—20 ml 60%iger Perchlorsäure und etwa 0,1 g Ammoniumvanadat 30 min lang auf 200° C. Hierauf verdünnt man mit Wasser, bringt die ungelösten Vanadinoxyde durch Reduktion mit einem Überschuß an Hydroxylaminhydrochlorid in Lösung, wäscht, zentrifugiert, trocknet und wägt den Diamantrückstand. A. Kurtenacker.

Silicium. *Im Rahmen einer Untersuchung der Bedingungen für die Ausscheidung und gewichtsanalytische Bestimmung der Kieselsäure* berichtet Je. N. Jegorowa[2] über die Ausfällbarkeit (Polymerisation) der Kieselsäure durch starke Mineralsäuren und deren Na-Salze sowie über den Einfluß von länger andauerndem Erhitzen auf die Fällbarkeit. Die untersuchten Lösungen enthielten 4,10^{-3} g SiO_2/ml und waren 1,4 n an Salzsäure, 0,08—8 n an Salpetersäure oder 1—8 n an Schwefelsäure. Erhitzt wurde 15 min, 30 min, 1 Std oder 2 Std. Es wurden 3 Formen der Kieselsäure unterschieden: die α-Form reagiert nur mit Mo-Säure aber nicht mit Gelatine, die polymere γ-Form wird durch Gelatine ausgefällt, die Zwischenform β reagiert weder mit Molybdänsäure noch mit Gelatine, ihre Bestimmung erfolgte aus der Differenz. Die Kieselsäure wurde colorimetrisch (mit Molybdänsäure) oder gewichtsanalytisch (Fällung mit Gelatine) bestimmt. Das gefällte und geglühte SiO_2 wurde auf Reinheit mit HF + H_2SO_4 geprüft. Von den zahlreichen partiellen Gesetzmäßigkeiten seien erwähnt: Die Polymerisation der Kieselsäure erfolgt reversibel, eine Depolymerisation zeigt sich besonders beim längeren Sieden schwach saurer Lösungen; bei steigender Säurekonzentration steigt auch der Gehalt an γ-Form, in 8 n Salzsäure verschwindet die γ-Form vollständig. Salzzusatz begünstigt den Übergang $\alpha \rightarrow \beta$, verzögert jedoch den Übergang $\beta \rightarrow \gamma$. In Salzsäure verlaufen die Prozesse am raschesten, in HNO_3 langsamer, am langsamsten in H_2SO_4. Manche Prozesse sind schlecht reproduzierbar, und die aufgezeigten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten weisen Ausnahmegebiete auf. A. von Wilpert.

Über die Eisenverluste beim Aufschluß von Silicaten oder Gesteinen mit Soda stellte H. R. Shell[3] eingehende Versuche an. Die Verluste kommen dadurch zustande, daß etwas Eisen im Platintiegel verbleibt. Bei folgenden Analysen kann es aus dem Tiegel herausgelöst werden und dadurch neue Fehler verursachen. Die Verluste entstehen hauptsächlich bei Ausführung der Sodaschmelze auf dem

[1] Science (Lancaster, Pa.) **120**, 114 (1954). Naval Res. Labor., Washington, D. C.
[2] Izv.Akad. Nauk SSSR. Otdel. chim. **1954**, 16—26 [Russisch]. Akad.Wiss.UdSSR.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 591 593 (1954). U.S. Bureau of Mines, Norris, Tenn.

Brenner, dagegen praktisch nicht beim Erhitzen in einem elektrischen Muffelofen mit oxydierender Atmosphäre. Um das Eisen restlos zu gewinnen, glüht man den Tiegel nach Herauslösen der Schmelze 1 Std bei 1200° C im Muffelofen und behandelt dann mit konz. Salzsäure. Die Behandlung wird eventuell wiederholt. Man soll stets denselben Tiegel für die Sodaschmelze und für das Glühen und Fluorieren der Kieselsäure benutzen. H. KURTENACKER.

Die Möglichkeit der Bestimmung von Silicium durch Fällung als Chinolinverbindung des komplexen Silicomolybdats wurde von M. ARMAND und J. BERTHOUX[1] untersucht. Der schwer lösliche Niederschlag hat nach dem Trocknen bei 150° C die Zusammensetzung $SiO_2 \cdot 12\ MoO_3 \cdot 4\ (C_9H_7N) \cdot 2\ H_2O$. Die Lösung, aus der der Komplex nach $4\ [C_9H_7N\ HCl] + H_4SiO_4 \cdot 12\ MoO_3 \rightleftharpoons (C_9H_7N)_4 \cdot H_4SiO_4 \cdot 12\ MoO_3 + 4\ HCl$ mit Überschuß an Molybdat und Chinolin gefällt wird, darf nicht mehr als 100 mg SiO_2 im Liter enthalten. Die Verbindung kann in zwei durch ihr Röntgenspektrum unterschiedenen, isomeren Formen auftreten, von denen die β-Form, die man aus 1 n salzsaurer Lösung erhält und die nach kurzem Erhitzen auf 80° C gut absitzt und gut filtriert, analytisch das größere Interesse besitzt. Die Verbindung verliert zwischen 250° und 480° C 2 Mol H_2O und 4 Mol Chinolin, zwischen 780° und 1000° C verflüchtigt sich MoO_3. — Zur *Bestimmung von Si in Aluminium und Al-Legierungen* löst man die Probe unter gelindem Erwärmen im Nickeltiegel in 10 n Natronlauge, verdünnt auf 100 ml, gießt in überschüssige 10 n Salzsäure, verdünnt auf 250 ml und erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml einer 10%igen Lösung von Ammoniumparamolybdat zu, wartet 10 min, damit sich der farbige Komplex bildet, und fügt dann 50 ml konz. Salzsäure zu. Wenn sich die Lösung schwach grün färbt, wird mit 0,1 n Permanganatlösung wieder oxydiert, anschließend fügt man 50 ml einer 2%igen Chinolinlösung zu und erwärmt einige Zeit auf 80° C. Nach dem Erkalten wird durch Filtertiegel 4 filtriert, sechs mal mit einer 0,05%igen Chinolinlösung gewaschen und 1 Std bei 150° C getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf Si beträgt 1/83,39. Die Höhe der Einwaage und die Menge an Reagenzien richten sich nach dem Siliciumgehalt der Probe:

Si-Gehalt %	Einwaage g	10 n NaOH ml	10 n HCl ml
2,50—25	0,1	12	20
0,50— 2,50	1	12	30
0 — 0,50	5	35	100

Die Genauigkeit beträgt 0,1 mg. Fluor-Ionen können durch Borsäure komplex gebunden werden. G. DENK.

Die photometrische Bestimmung des Siliciums durch Überführung in Silicomolybdänsäure und Reduktion zu Molybdänblau wurde vom *Glasgow Absorptiometric Panel*[2] auf der Grundlage der von C. H. R. GENTRY und L. G. SHERRINGTON[3] angegebenen Arbeitsvorschrift neuerdings überprüft, besonders im Hinblick auf die schnelle routinemäßige *Siliciumbestimmung in Kohlenstoffstählen, niedrig- und hochlegierten Stählen, gewöhnlichem und legiertem Gußeisen*. Die Verf. untersuchen die Intensität der durch Reduktion mit Eisen(II)-ammoniumsulfat in saurer Lösung

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 510—525 (1953). Stés. d'Electroch. et d'Electromét. d Ugine, Usine de Venthon-aluminium, Albertville (Frankreich).

[2] Metallurgia (Manchester) **50**, 145—148 (1954). Clydebridge Works, Cambuslang (England).

[3] J. Soc. chem. Ind. **65**, 90 (1946).

und in Gegenwart von Oxalsäure erzeugten Molybdänblaufärbung, die bei Raumtemperatur nach 30 sec ein über 24 Std beständiges Maximum erreicht. Sie hängt von der Art, Menge und Konzentration der zum Probenaufschluß verwendeten Säure ab, ferner von der Temperatur, der Ammoniummolybdat- und der Oxalsäurekonzentration und — bei hochlegierten Stählen — vom Eisengehalt der Probe. Dennoch können unter Standardbedingungen zuverlässige Ergebnisse erhalten werden, die bei Si-Gehalten von 0,2—4% um 1—2% vom Sollwert abweichen. — *Arbeitsweise.* Zum Lösen von Kohlenstoffstählen und niedriglegierten Stählen wird verdünnte Schwefelsäure (I; 35 ml konz. H_2SO_4/l) verwendet; zum Aufschluß hochlegierter Stähle benutzt man eine Salzsäure-Salpetersäuremischung (II; 125 ml HCl [D 1,18] + 45,5 ml HNO_3 [D 1,42] im Liter). Gewöhnliches und legiertes Gußeisen kann mit einem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch gelöst werden (III; 36 ml konz. H_2SO_4 + 45,5 ml HNO_3 [D 1,42] im Liter). In allen Fällen geht Silicium vollständig in Lösung. — Zur Bestimmung von Si-Gehalten von 0—2% löst man in einem 250 ml-Meßkolben 250 mg der feinspänigen Probe unter gelindem Erwärmen in 50 ml der jeweils geeigneten Säure. Bei Verwendung der Lösesäuren I oder III oxydiert man mit 0,225 g Kaliumpermanganat, kocht 2 min, löst den Niederschlag von Mangan(IV)-oxyd durch tropfenweisen Zusatz von 20%igem Wasserstoffperoxyd und füllt nach Abkühlung bis zur Marke auf. Nach Aufschluß mit Säure II verkocht man 2 min lang die nitrosen Gase, kühlt und füllt zur Marke auf. Bei Si-Gehalten von 2—4% setzt man der 250 mg-Einwaage 250 mg Si-freies Eisen zu, löst in einem 500 ml-Meßkolben mit 100 ml Säure, oxydiert gegebenenfalls mit 0,45 g Kaliumpermanganat und verfährt im übrigen wie oben angegeben. Etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff und Carbide filtriert man über ein trockenes Filter ab und pipettiert von der klaren Lösung zwei aliquote Anteile von je 20 ml in 50 ml-Meßkolben. Einen von ihnen versetzt man mit 10 ml einer 2,5%igen Ammoniummolybdatlösung und läßt 10 min lang stehen. Danach gibt man 10 ml einer 5%igen Oxalsäurelösung und — nach Umschütteln — 5 ml einer frisch angesetzten Eisen(II)-lösung (6 g Eisen(II)-ammoniumsulfat + 1 ml Lösesäure I in 100 ml) hinzu und füllt zur Marke auf. Man mißt ihre Extinktion gegen eine Vergleichslösung, die man aus dem zweiten Anteil durch Zusatz der gleichen Reagenzien in folgender, veränderter Reihenfolge bereitet hat: Oxalsäure, Ammoniummolybdat, Eisen(II)-ammoniumsulfat. Auf diese Weise werden Störungen durch andere gefärbte Ionen (Cr, Ni, Co) eliminiert. Eine Blindprobe liefert die Korrektur für den Si-Gehalt der Reagenzien. Man entnimmt die Siliciumkonzentration einer unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve, deren Steilheit etwas von der jeweils benutzten Lösesäure abhängt. Mit den Säuren I und II erhält man unter sich gleiche, aber etwas flachere Eichkurven als mit der Säure III.

H. Specker.

Das Mikrobestimmungsverfahren der Kieselsäure als Molybdänblau wurde von J. Čelechovský[1] neu untersucht. Um die Kieselsäure quantitativ als Silicomolybdat zu binden, ist der p_H-Bereich 0,7—1,1 einzuhalten. Zur folgenden Reduktion eignet sich Zinn(II)-chlorid am besten. Das überschüssige Molybdat muß maskiert werden, damit es nicht selbst reduziert wird. Dazu ist Citronensäure am besten anwendbar. — *Ausführung.* Die zu analysierende, neutrale Lösung verdünnt man auf einen Siliciumdioxydgehalt von 0,001—0,28 mg je ml. Enthält die Lösung puffernde Salze, so fügt man ihr, die die entsprechende Menge Molybdat (z. B. 18 mg MoO_3/ml; die Menge ist nicht kritisch[2]) aufweist, 1—2 Tropfen 0,05%ige

[1] Chem. Listy **48**, 391—396 (1954) [Tschechisch]. Univ. Brünn.

[2] Armand, M., u. J. Berthoux: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 380 (1951); vgl. diese Z. **137**, 387 (1952/53).

wäßrige Tropäolin 00-Lösung zu und säuert mit 2 n Salzsäure bis zur völligen Rotfärbung an. Nach Durchschütteln wartet man 3 min und versetzt zur Maskierung des überschüssigen Molybdats mit 2 ml 3 m Citronensäurelösung. Man schüttelt erneut, füllt nach 3 min bis fast zur Marke auf und gibt 0,12 ml (etwa 4 Tropfen) frisch bereiteter 0,07 n Zinn(II)-chloridlösung hinzu. Dann füllt man bis zur Marke endgültig auf (50 ml) und mißt 2 min nach dem Mischen die Extinktion bei 750 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 0,4—24 μg SiO_2/ml nahezu gültig, für genaue Bestimmungen sind Eichkurven erforderlich. Der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels wurde zu $\pm$ 0,32 % bestimmt. Das verwendete Wasser muß in Messingapparatur destilliert und in paraffinierten Glasgefäßen aufbewahrt werden. Die Reagenslösungen sind in Platinschalen herzustellen und in paraffinierten Gefäßen aufzuheben. Die Zinn(II)-chloridlösung erhält man durch Auflösen von 0,1 g Zinn in 2 ml konz. Salzsäure unter Zugabe 1 Tropfens einer 5%igen Lösung Kupfersulfat in der Wärme, Verdünnen auf 12 ml und Filtrieren. Standardlösungen: 1,2010 g reinste geglühte Kieselsäure schmelzt man im Platintiegel mit der sechsfachen Menge wasserfreiem Natriumcarbonat und löst in 2 Liter bidestilliertem Wasser auf. 1 ml = 0,6005 mg SiO_2. Zum Vergleich benutzt man eine Lösung der genau gleichen Menge Natriumcarbonat in 2 Liter Wasser. H. Freytag.

Eine interessante neue potentiometrische Bleibestimmung haben I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim[1] angegeben. Die Methode besteht in einer Oxydation zweiwertigen Bleis zum vierwertigen mittels Permanganat in alkalischer Lösung. Als Indicatorelektrode dient ein 1,5 mm starker Platindraht, der mit Schmirgelpapier und Königswasser stets frisch gereinigt sein muß. Zur Titration werden 10 ml etwa 0,1 n Bleilösung (aus PbO mit möglichst wenig Salpetersäure hergestellt und mit Chromat gravimetrisch eingestellt) mit soviel 5 n Natronlauge versetzt, daß sich das Hydroxyd eben auflöst, dann wird mit weiterer Natronlauge unter Auffüllen auf 50 ml auf eine Alkalinität von 0,1 n eingestellt und mit Kaliumpermanganat titriert. Die Einstellgeschwindigkeit des Reaktionsgleichgewichts begrenzt die Titriergeschwindigkeit. Sie kann durch 5%igen Zusatz von Natriumchlorid so erhöht werden, daß zu Beginn der Titration etwa 3, in der Nähe des Äquivalenzpunkts nur etwa 10 min vor weiteren Permanganatzugaben abgewartet werden müssen. Auch ZnO und HgO sind gute Katalysatoren, doch erfolgt dann leicht eine Vergiftung der Platinelektrode. Die Potentialsprünge liegen zwischen 10 und 50 mV je 0,1 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,7%, berechnet auf eine Oxydation zu Pb_3O_4. Bei der umgekehrten Titration wird ein Potentialsprung erst in 2,5 n natronalkalischer Lösung erhalten. Werden zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung HgO und ZnO zugesetzt, so kann Blei auf $\pm$ 0,2—0,3% genau titriert werden. Größte Potentialsprünge (100 mV je 0,1 ml) werden in n Natronlauge mit Zusatz einer 5%igen Bariumnitratlösung erhalten, wobei das Ergebnis außerdem von der Geschwindigkeit der Zugabe der Plumbitlösung ziemlich unabhängig wird, die andernfalls nur tropfenweise erfolgen soll. Höhere Temperatur oder zu hohe Konzentration der Natronlauge führen zu größeren Fehlern infolge Zersetzung des Permanganats. Sie können jedoch durch Vergleich mit Blindproben eliminiert werden. Optimale Ergebnisse werden bei Titrationen von $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ m Permanganatlösung mit $3 \cdot 10^{-2}$ n Bleilösung erhalten. Der Fehler liegt dann bei Zusatz von Bariumnitrat, HgO und ZnO bei $\pm$ 0,3 bis 0,4%. Ein Permanganatüberschuß kann weder mit Ferrosulfat noch mit Oxalsäure zurückgenommen werden, da bei der Titration gebildetes Bleidioxyd ebenfalls reduziert wird. K. Cruse.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 474—484 (1954). Fac. Sci., Giza, Cairo (Ägypten).

Titan. *Zum Nachweis* verwendet Gy. Almássy[1] eine 0,5%ige alkoholische *Morinlösung*, welche mit schwach salzsauren Ti^{IV}- oder Ti^{III}-Lösungen, je nach der Titanmenge eine orangegelbe bzw. rotbraune Farbreaktion hervorruft, aus konz. Lösungen einen rotbraunen Niederschlag erzeugt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 μg Ti, die Verdünnungsgrenze 1 : 10000000. Die Störung durch Fe^{3+} kann durch Reduktion mit Zink und Salzsäure vermieden werden, sofern die Eisenmenge die 2000fache Menge des anwesenden Titans nicht überschreitet. Farbige Ionen in bis zu 1000facher Menge stören nicht. Zr^{4+} und Th^{4+} können durch einen Tropfen konz. Phosphorsäure vor Zugabe von Morin gefällt werden. Titan wird aus Molybdat, Wolframat, Vanadat und Stannat enthaltender Lösung nach Zugabe von wenig gelöstem $FeCl_3$ mit NaOH-Lösung gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst. Nach Reduktion mit Zink wird Titan nachgewiesen. Zur Tüpfelprobe wird ein Tropfen der Probelösung neben einen Tropfen Wasser auf Filtrierpapier gebracht, beide werden mit je einem Tropfen n Salzsäure und Morinlösung versetzt und getrocknet. Der Wasserfleck wird citronengelb, der Titanfleck gelblichbraun. Hier beträgt die Erfassungsgrenze 0,01 μg Ti, die Verdünnungsgrenze 1 : 5000000.
J. Plank.

S. I. Sinjakova[2] berichtet über *die polarographische Bestimmung von Titan in Form seines Komplexes mit Äthylendiamintetraessigsäure* (Komplexon III, Trilon B). Ebenso wie die Komplexe von Ti^{IV} mit Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure ist auch der Trilonkomplex schon bei niedrigeren Spannungen reduzierbar als das Ti^{IV}-Ion. Der Wert des Halbwellenpotentials ist p_H-abhängig. Bei p_H 5 beträgt er — 0,473 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode). Bei p_H-Werten unter 2 und über 5,5 ist der Komplex nicht mehr beständig. In einer Grundlösung, die 2 m an Natriumacetat und 0,1 m an Trilon war (p_H 4,5—5,0), wurden gut ausgebildete Wellen erhalten und es zeigte sich für Titankonzentrationen von 0,234—2,340 mM/Liter gute Proportionalität mit der Stärke des Diffusionsstromes. Die Bestimmung wird durch Vanadium und Kupfer gestört, dagegen nicht durch Chrom. Eisen(III) stört, wenn es in mehr als fünffachem Überschuß vorhanden ist. Eisen und Kupfer können vorteilhaft durch Reduktion an der Quecksilberkathode niedergeschlagen werden. Die Abtrennung des Titans von Eisen kann auch durch Fällung mit Ammoniumhydroxyd nach vorheriger Überführung beider Metalle in die Trilonkomplexe erfolgen. Die Fällung von Titan ist nach 5 Std quantitativ, während der Eisenkomplex in Lösung bleibt.
W. Antoni.

W. W. Brandt und A. E. Preiser[3] stellen eine neue Untersuchung über die *spektrophotometrische Bestimmung des Titans mit Chromotropsäure* an. Bei einem Verhältnis von Chromotropsäure zu Titan von 3 : 1 hat der gebildete Komplex bei p_H 4,5 eine orangerote Farbe und die molare Absorption geht durch ein Maximum. Unter diesen Bedingungen wird das Lambert-Beersche Gesetz bei einer Titankonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ m erfüllt. Von den untersuchten 12 Kationen und 22 Anionen geben folgende Elemente einen merklichen Fehler: Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{III}, V^{V}, Zr^{IV} in der Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ m, U^{VI} und Mo^{VI} in der Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ m. Ag, Hg, Cd, Zn, Al, As und die bekanntesten Anionen stören in der Konzentration von 0,1 m nicht. In konz. Schwefelsäure hat der Titanchromotropsäurekomplex eine purpurne Färbung. Bei einem Verhältnis von wenigstens 6 Molen Chromotropsäure zu 1 Atom Titan hat die Lösung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums 535 mμ eine konstante Extinktion. Der Säuregehalt kann zwischen

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 74—76 (1954) [Ungarisch]. Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn).

[2] Ž. anal. chim. **8**, 333—339 (1953) [Russisch]. Akad. Wiss. SSSR, Moskau.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 567—571 (1953). Purdue Univ., West Lafayette, Ind.

75 und 95% liegen, ohne die Extinktion wesentlich zu beeinflussen. Unter diesen Verhältnissen sind demnach quantitative Ti-Bestimmungen möglich. Dagegen tritt bei niedrigen Säurekonzentrationen eine langsame Entfärbung ein. Auch in 72%iger Perchlorsäure und 37%iger Salzsäure bildet sich der Komplex aus. Wenn eine Mischung von 60% konz. Schwefelsäure und 40% konz. Perchlorsäure verwendet wird, ändert sich die purpurne Färbung schnell zu einer Rotfärbung mit doppelter Stärke, die dann in einen blaßgelben Farbton umschlägt. In konz. schwefelsaurer Lösung bewirken V^V, Cr^{VI}, Nb^V sehr große Fehler bei der Ti-Bestimmung, Ta wirkt weniger störend, F^- stört erst in 50fachem Überschuß. H. Pohl.

Die papierchromatographische Trennung von Titan, Zirkonium und Thorium ermöglichen Gy. Almássy und Z. Nagy[1] dadurch, daß sie als Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol, Wasser und Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen verwenden. Da die Elemente stets neben Eisen vorkommen, wurden die Versuche immer in Gegenwart der 20fachen Menge Eisen durchgeführt. Die auf Filtrierpapier Macherey-Nagel Nr. 62 erzeugten Chromatogramme werden bei 60—70° C getrocknet. Die *Titan*flecke werden durch Besprühen mit einer 0,2%igen alkoholischen Morinlösung nach dem Trocknen rot, das Papier wird blaßgelb. Die dem *Thorium* entsprechenden Flecke mit gleicher Lösung zeigen im UV-Licht Fluorescenz. Zum Entwickeln der *Zirkon*flecke wird das Chromatogramm mit 0,1%iger alkoholischer Alizarinlösung besprüht, 5 min über konz. Ammoniak gedämpft und bei 60—70° C getrocknet. Die Zirkonflecke erscheinen auf blaßgelbem Untergrund violett. — Zur Trennung des *Titans* eignet sich ein Gemisch von 20 ml konz. Salzsäure und 80 ml Alkohol. 0,01 μg Ti/0,1 ml ist noch nachweisbar Die Trennung des *Zirkons* gelingt mit einem Gemisch von 20 ml konz. Salzsäure, 75 ml Alkohol und 5 ml Wasser. Nachweisbar ist 0,1 μg Zr/0,1 ml. *Thorium* kann mit einem Gemisch von 20 ml konz. Salzsäure, 79 ml Alkohol und 1 ml Wasser abgetrennt werden. 0,25 μg Th/0,1 ml sind noch nachweisbar. Die Chromatogramme sind auch zur halbquantitativen Bestimmung mit einer Genauigkeit von ± 20% geeignet.
J. Plank.

Die Bestimmung von Monochloramin, NH_2Cl, ist nach J. Kleinberg, M. Tecotzky und L. F. Audrieth[2] auf *spektrophotometrischem Wege* möglich. Das Absorptionsspektrum von Monochloramin ist durch ein scharfes Absorptionsmaximum bei 2430 Å gekennzeichnet. Bei dieser Wellenlänge beträgt die molekulare Extinktion 450—460. Änderungen des p_H-Wertes zwischen p_H 9 und 11 beeinflussen die Absorptionsverhältnisse nicht. Das Beersche Gesetz gilt in dem gesamten von den Verf. untersuchten Bereich (0 bis $300 \cdot 10^{-5}$ Mol NH_2Cl/Liter). Hydrazinhydrat, Hydroxylaminsulfat, $NaNO_3$ und $NaNO_2$ zeigen bei 2430 Å keinerlei Absorption. 65 bis $310 \cdot 10^{-5}$ molare Lösungen von NH_2Cl zersetzen sich in 6 Tagen zu etwa 30%. Die spektrophotometrisch bestimmten Werte stimmen mit den jodometrisch festgestellten Gehalten gut überein. A. Kurtenacker.

Hydrazin. *Für die spektrophotometrische Bestimmung von Hydrazin in verdünnten Lösungen* empfiehlt J. P. Riley[3] das *Pikrylchloridverfahren* von L. M. Kulberg und A. L. Čerkesov[4] in etwas abgeänderter Form. Die Abänderungen bestehen hauptsächlich darin, daß bei allen Operationen nur in künstlichem Licht gearbeitet wird und daß die unbeständige Pikrylchloridlösung in Alkohol durch eine solche in

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 206—209 (1954) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.-fass.). Univ. Debrecen (Ungarn).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1388—1389 (1954). Univ. Urbana, Ill. (USA).
[3] Analyst (London) **79**, 76—81 (1954). Univ. Liverpool (England).
[4] Ž. anal. Chim. **6**, 364 (1951); vgl. diese Z. **136**, 439 (1952).

Chloroform ersetzt wird. Dadurch gelingt es, die nach Riley etwa ± 20% betragenden Fehler der Originalmethode bei der Bestimmung von 0,5—30 μg/ml Hydrazin auf 0,2—1% herabzusetzen. Nur bei den kleinsten Gehalten erreicht der Fehler 4,0 bzw. 5,5%. Hydroxylamingehalte von 0,0001% zeigen keinen Einfluß, 0,001 und 0,005% erniedrigen die optische Dichte um 5,1 bzw. 9,9%. Eine Reihe anorganischer Salze in 0,1%iger Lösung, wie NaCl, NaN_3, KCl, NH_4Cl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdCl_2 \cdot 6H_2O$ und $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ erniedrigen die optische Dichte um 10—40%, während $(NH_4)_2SO_4$ und KNO_3 nur 2,0 bzw. 2,5% ausmachen und K_2SO_4 keine Herabsetzung verursacht. — *Ausführung.* 2,5 ml der hydrazinhaltigen Probelösung werden mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge auf einen p_H-Wert zwischen 3,3 und 5 eingestellt und im 25 ml-Meßkolben mit 1 ml 2%iger Pikrylchloridlösung (0,5 g Pikrylchlorid in 15 ml $CHCl_3$ lösen, in einem trockenen 25 ml-Meßkolben filtrieren und mit $CHCl_3$ auffüllen) versetzt, gut durchgeschüttelt und 40 sec stehengelassen. Nun fügt man 5 ml 0,05%ige Kaliumacetatlösung in Äthylalkohol zu, mischt gut durch und füllt mit absolutem Äthylalkohol bis zur Marke auf. Die Messung wird bei 494 mμ (oder bei 530 mμ, wenn geringe Hydrazinkonzentrationen, besonders in Gegenwart von Hydroxylamin bestimmt werden sollen) gegen einen Blindansatz mit 2,5 ml H_2O durchgeführt. Die Eichkurve stellt man mit Hydrazintestlösung unter den gleichen Bedingungen auf. Von 0,5—12 μg Hydrazin/ml wird in 10 mm-Küvetten gemessen. Bei Bestimmung von 0,04—1,6 μg/ml arbeitet man zweckmäßig in 75 mm-Küvetten bei 530 mμ.

H. Pohl.

Die Bestimmung von Ammoniak neben Hydrazin erfolgt meist durch Destillation mit Alkali nach Oxydation des Hydrazins. Von den Substanzen, die Hydrazin zu Stickstoff oxydieren, wurden Jodsäure, Brom und Alkalipermanganat von W. Pugh und W. K. Heyns[1] näher untersucht. Alle drei oxydieren schnell und vollständig, so daß dann eine einwandfreie Destillation des Ammoniaks möglich ist. 1. *Jodsäure.* Zur Lösung, die Ammonium- und Hydrazinsalze enthält, wird soviel Salzsäure gegeben, daß sie daran etwa 3,5 n ist. Dann versetzt man mit Kaliumjodat bis zum Verschwinden der braunen Jodfarbe, gibt $SnCl_2$ zu, bis die zunächst wieder braun gewordene Lösung entfärbt ist, macht alkalisch und destilliert. 2. *Brom.* Die saure Lösung wird mit Brom oder Bromwasser bis zur deutlichen Färbung versetzt, das überschüssige Brom entweder weggekocht oder mit einem geringen Überschuß von $SnCl_2$ reduziert, dann macht man alkalisch und destilliert. 3. *Alkalipermanganat.* Die Probe wird in der Destillationsapparatur erst alkalisch gemacht und dann sofort mit einem Überschuß von Permanganatlösung versetzt. Die Destillation kann gleich anschließend vorgenommen werden, da die Oxydation augenblicklich verläuft.

J. E. de Vries und E. St. Clair Gantz[2] nehmen die *Bestimmung von Ammoniak in Hydrazin* vor, indem sie Hydrazin mit Jodat zu Stickstoff oxydieren. Um das nach der Gleichung $N_2H_5^+ + JO_3^- + H_3O^+ + Cl^- = N_2 + JCl + 4H_2O$ entstehende JCl und das überschüssige KJO_3 zu entfernen, wird Na_2SO_3 zugegeben und anschließend mit Luft das überschüssige Schwefeldioxyd herausgespült. Die Probe, die etwa 10 mg NH_3 enthalten soll, wird in 25 ml 12 n Salzsäure eingetragen und mit Wasser auf 70 ml verdünnt. Dann titriert man mit ungefähr 0,1 n KJO_3-Lösung, bis die Lösung über dunkelbraun hellgelb geworden ist, gibt 2 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von Amaranth als Indicator hinzu und titriert bis zum Verschwinden der rosa Farbe. Werden dabei mehr als 40 ml KJO_3-Lösung verbraucht, so sind nochmals 5 ml 12 n Salzsäure zuzugeben; die Konzentration daran muß am Ende

[1] Analyst (London) **78**, 177—179 (1953). Univ. Kapstadt (Süd-Afrika).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 973—974 (1953). U. S. Naval Ordnance Test Stat., China Lake, Calif.

der Titration etwa 3—5 n sein. Die Lösung wird nun durch festes Natriumsulfit entfärbt und anschließend wird mit Luft, die mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird, das Schwefeldioxyd verflüchtigt. Man führt die Lösung in einen Kjeldahl-Kolben über, gibt 50 ml 10 n Natronlauge hinzu, destilliert in 20 ml 0,1 n Säure und titriert mit 0,05 n Natronlauge gegen Methylrot zurück. Die Fehler betragen etwa 0,5%. Durch Guanidine werden Störungen verursacht. G. Denk.

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoffmonoxyd und Distickstoffoxyd (Stickoxydul) in einem Gasgemisch empfehlen E. L. Saier und A. Pozefsky[1] die Anwendung der *Ultrarotspektrometrie*[2]. NO ist durch ein scharfes Absorptionsmaximum bei 1908 cm^{-1}, N_2O durch das ebenfalls scharfe Maximum bei 1275 cm^{-1} gekennzeichnet. Die Absorption von NO bei 1275 cm^{-1} ist Null, das gleiche gilt für die N_2O-Absorption bei 1908 cm^{-1}. Die Messungen erfolgen im Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 12A. Die Gasproben passieren vor der Messung ein mit Ascarit beschicktes Rohr, um störende Beimengungen von CO_2 und NO_2 zu entfernen. Kohlenmonoxyd, Stickstoff und Wasserstoff stören nicht. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt an Hand der Eichkurven für die beiden Gase; die Kurven sind keine Geraden. Die durchschnittlichen Fehler betragen bei der Bestimmung von NO etwa $\pm 0{,}8\%$, bei der Bestimmung von N_2O etwa $\pm 1{,}0\%$.

A. Kurtenacker.

Um Gemische aus weißem Phosphor, Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid zu analysieren, hydrolysieren R. A. Keeler, C. J. Anderson und D. Satriana[3] mit Wasser und trennen den verbleibenden Phosphor durch Extraktion mit Benzol von den Hydrolyseprodukten phosphorige Säure und Phosphorsäure. Die phosphorige Säure wird jodometrisch bestimmt. Nach Oxydation mit Salpeter- und Überchlorsäure wird dann in einem anderen Teil die Gesamtmenge an Phosphor ermittelt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des ursprünglich 5wertigen Phosphors. Statt der Gesamtphosphorsäurebestimmung kann auch die durch Hydrolyse entstandene Säuremenge titriert werden. — *Ausführung.* 3—5 g der Probe werden mit 200 ml Wasser 15 min hydrolysiert. Dann schüttelt man 1 min mit 75 ml Benzol, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, spült 2mal mit 20 ml Wasser und 20 ml Benzol nach und schüttelt 2 min. Die wäßrige Phase wird nach dem Ablassen noch 2mal mit 50 ml Benzol ausgeschüttelt und dann in einen 500 ml-Meßkolben gebracht. Die vereinigten Benzolextrakte werden 2mal mit 20 ml Wasser extrahiert und die wäßrigen Anteile in den Meßkolben gegeben. - Zur Bestimmung des weißen Phosphors wird der Benzolextrakt 15 min mit 50 ml einer 25%igen Kupfernitratlösung geschüttelt. Enthält die Probe mehr als 40 mg P, dann wird nur ein entsprechender aliquoter Teil verwendet. Man dampft das Benzol ab, gibt nach dem Abkühlen 5 ml konz. Salpetersäure hinzu, erhitzt 5 min, kühlt wieder ab und erhitzt mit 5 ml Salpetersäure und 10 ml 70%iger Überchlorsäure bis weiße Nebel entweichen. Nun versetzt man mit 150 ml Wasser, 15 g NH_4NO_3 und 10 ml Überchlorsäure, erhitzt zum Sieden und gibt unter Rühren 20 ml der Fällunglösung hinzu, die im Liter 100 g Molybdänsäure und 100 g Citronensäure enthält. Man läßt 2—3 min kochen, filtriert nach weiteren 5 min, wäscht mit einer 1%igen KNO_3-Lösung, schlämmt den Niederschlag in 100—150 ml Wasser auf und titriert mit n Natronlauge bis der Rückstand gelöst ist, wobei ein Überschuß von etwa 5 ml hinzugegeben wird, der mit n Schwefelsäure gegen

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1079—1080 (1954). Gulf Res. and Development Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Vgl. auch H. Kienitz, Chim. analytique **34**, 83 (1952); vgl. diese Z. **138**, 455 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 933—934 (1954). Vitro Corp. America, West Orange, N.J.

Phenolphthalein zurücktitriert wird (Milliäquiv. NaOH ≙ 0,00135 g P). — Von der wäßrigen Phase wird ein aliquoter Teil mit etwa 0,2 g PCl_3 mit einer Mischung aus 50 ml 0,1 n Jodlösung und 50 ml einer gesättigten Hydrogencarbonatlösung versetzt, $^1/_2$ Std im Dunkeln stehen gelassen und dann der Überschuß an Jod mit 0,1 n As_2O_3-Lösung gegen Stärke zurückgenommen (Milliäquiv. Jod ≙ 0,001549 g P^{III}). Ein anderer Teil der wäßrigen Lösung mit etwa 0,035 g P wird mit 15 ml HNO_3 und 10 ml $HClO_4$ 5 min abgeraucht und dann wie oben beschrieben mit Molybdat gefällt. G. Denk.

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Natriumhypophosphit berichtet A. P. Scanzillo[1]. Danach wird eine verdünnte Hypophosphitlösung (maximal 2,5 mg $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ im 100 ml-Meßkolben) mit 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 6 Vol%iger schwefliger Säure versetzt, die Lösung 3 min in siedendem Wasser erhitzt, anschließend mit fließendem Wasser gekühlt, zur Marke ergänzt und die durch Reduktion der Molybdänsäure entstehende Blaufärbung gegen eine hypophosphitfreie, sonst aber in gleicher Weise vorbehandelte Blindprobe bei 470 mμ photometriert. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 3%. Die Bestimmung wird durch Phosphate stark gestört, Phosphite (untersucht bis zu einem Verhältnis von Phosphit zu Hypophosphit wie 4:1) und Ni-Ionen stören nicht. Das Verfahren kann zur Nebeneinanderbestimmung von phosphoriger und unterphosphoriger Säure verwendet werden. In einem aliquoten Teil der Lösung wird die unterphosphorige Säure bestimmt, im anderen Teil werden beide Säuren zu Phosphorsäure oxydiert, diese nach bekannten Verfahren photometriert und der Gehalt an phosphoriger Säure aus der Differenz errechnet. Aus den mitgeteilten Zahlenwerten folgt, daß noch 0,5 mg Hypophosphit 100 ml neben 2 mg Phosphit mit guter Genauigkeit bestimmt werden können.
H. Zettler.

Die jodometrische Bestimmung von unterphosphoriger und phosphoriger Säure nebeneinander kann nach Untersuchungen von R. T. Jones und E. H. Swift[2] auf Grund folgender Reaktionen durchgeführt werden: Phosphorige Säure wird durch Jod bei p_H 7,3 innerhalb 1 Std quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert (Verbrauch 2 Äquiv. Jod), wobei anwesende unterphosphorige Säure praktisch nicht angegriffen wird. Unterphosphorige Säure wird andererseits durch Jod in 1,5 n salzsaurer Lösung innerhalb 3 Std quantitativ zu phosphoriger Säure oxydiert, die dann in neutraler Lösung zu Phosphorsäure weiteroxydiert werden kann (Verbrauch 4 Äquiv. Jod für 1 Mol H_3PO_2). — *Ausführung. Bestimmung von phosphoriger Säure.* In einem Jodierungskolben versetzt man 25 ml Phosphatpuffer von p_H 7,3 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + NaOH) mit 25 ml der zu untersuchenden Lösung und 25 oder 50 ml 0,1 n Jodlösung, verschließt den Kolben und läßt 1 Std im Dunkeln stehen. Hierauf fügt man 5 ml 6 n Essigsäure zu und titriert den Jodüberschuß sofort mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. — *Bestimmung der Summe* $H_3PO_3 + H_3PO_2$. Man versetzt in dem Jodierungskolben 30 ml 6 n Salzsäure mit 25 ml der zu untersuchenden Lösung, verdrängt die Luft durch CO_2, fügt 50 ml 0,1 n Jodlösung zu und läßt 3,5 Std im Dunkeln stehen. Dann setzt man die der Salzsäure äquivalente Menge 6 n NaOH-Lösung, sowie 25 ml Phosphatpuffer zu, läßt eine weitere Stunde im Dunkeln stehen, säuert mit 5 ml 6 n Essigsäure an und titriert sofort mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. — Die Resultate sind auf 0,1 bis 0,2% genau, wenn 0,02 n oder stärkere Lösungen analysiert werden.
A. Schleicher.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 411—412 (1954). General Electric Co., Lynn, Mass. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1272—1274 (1953). Inst. Techn., Pasadena, Calif. (USA).

Eine indirekte flammenphotometrische Phosphatbestimmung wird von W. A. Dippel, C. E. Bricker und N. H. Furman[1] mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, mit Flammenphotometerzusatz, Modell 9200, durchgeführt. Die Verf. verwenden dabei den bekannten, intensitätsmindernden Einfluß der Phosphorsäure auf die Calciumemission. Mit Hilfe eines Ionenaustauschers (Dowex 50) werden alle Kationen der phosphathaltigen Analysenlösung durch Wasserstoff-Ionen ersetzt. Die phosphorsaure Lösung wird darauf mit einer 1 mg Ca/ml enthaltenden Calciumchloridlösung versetzt und die Lichtintensität bei 422,7 mμ gemessen. Aus der durch die Phosphorsäure verursachten Intensitätsminderung gegenüber phosphatfreien Ca-Lösungen wird der Phosphatgehalt der Probe einer entsprechend vorbereiteten Eichkurve entnommen. 0,001—0,012 molare Orthophosphorsäuren können auf diesem Wege mit einer Genauigkeit von etwa ± 1% des Phosphatgehaltes bestimmt werden. Höhere Phosphorgehalte führen zu nicht mehr linearen Eichkurven und zu weniger genauen Ergebnissen. Der Störungseinfluß anderer Anionen auf die Ca-Emission ist teilweise beträchtlich. So wird die Ca-Emission z. B. durch 0,36 - 2 molare Schwefelsäure um etwa 35% geschwächt; 0,36 molare Salzsäure und 0,06 molare Perchlorsäure erhöhen die Emissionsintensität um etwa 25% bzw. 17%. Dagegen bewirkt 0,002—0,14 molare Flußsäure keine Störungen. Durch die Vielzahl und Größe der durch Fremdanionen verursachten Störungen wird die Anwendungsbreite der Methode beträchtlich eingeschränkt. H. Zettler.

Antimon. *Ein colorimetrisches Mikroverfahren zur Bestimmung des Antimons als Jodid-Thioharnstoffkomplex nach quantitativer Entwicklung als Antimonwasserstoff* beschreibt F. V. Zajkovskij[2]. Die Überführung in Antimonwasserstoff, SbH_3, erfolgt am besten durch Einwirkung von amalgamiertem Zink in 9 n Salzsäure (die bis zur Hälfte durch 4 m Schwefelsäure ersetzt werden kann). Störend wirken Cu, Sn, Al sowie HJ und HBr. Der Antimonwasserstoff wird in Jodwatte absorbiert, die sich in einem Aufsatz auf dem Reagensröhrchen befindet. Es entsteht gelborange gefärbtes SbJ_3 (spezifischer qualitativer Sb-Nachweis, Empfindlichkeit 2 mg Sb). Für die colorimetrische Bestimmung wird das Antimonjodid mit 0,25 ml 20%iger KJ-Lösung und Wasser in 2—3 ml 20%ige Weinsäurelösung gespült, Jod wird durch Ascorbinsäure reduziert, das Antimon geht in der Lösung beim Erhitzen in Antimonyltartrat über. Die Lösung wird hierauf mit 0,5 ml 20%iger KJ-Lösung (0,1% Ascorbinsäure enthaltend), 0,5 ml 8%iger *Thioharnstofflösung* und 10—15 ml 8 n Schwefelsäure versetzt. Zum Farbvergleich dient eine Reagenslösung, die durch Zutropfen von Antimonlösung auf die gleiche Farbstärke gebracht wird. Schutzkolloide (Gelatine, Gummi arabicum) sind nicht erforderlich. Die angegebene Säuremenge ist optimal. Das Verfahren ist in gleicher Weise für 3- und 5wertiges Antimon geeignet. Es stören Oxydationsmittel (z.B. Stickoxyde), ferner Hg, Bi, Pb, Cu, Fe sowie große Mengen As und Sn. Der Thioharnstoffkomplex ist 1 Tag beständig. Es können 200—250 μg Sb je Röhrchen bestimmt werden.

D. N. Finkelštejn und G. N. Krjučkova[3] geben folgende Arbeitsvorschrift für die *photocolorimetrische Antimonbestimmung in Erzen nach dem Jodid-Thioharnstoffverfahren*. 0,1—0,5 g Erz wird mit 6facher Menge Na_2CO_3 + S vermischt und wie üblich aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird mit 15 ml Wasser zum Sieden erhitzt, filtriert und mit 1%iger Na_2S-Lösung gewaschen. Der Rückstand

[1] Analyt. Chemistry **26**, 553—556 (1954). Univ. Princeton, N.J. (USA).

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 155—161 (1954) [Russisch]. Allunions-Inst. f. Mineralrohstoffe, Moskau.

[3] Ž. anal. Chim. **9**, 150—154 (1954) [Russisch]. Geolog. Verwaltung, Ural.

enthält die Sulfide der 3. und 4. Gruppe (darin kann das sehr störende Bi bestimmt werden). Das Filtrat wird mit 6—8 ml eines Gemisches aus 2 Vol Schwefelsäure (470 g/l) und 1 Vol Perhydrol angesäuert; es fallen die Sulfide der 5. Gruppe + S aus. Man dampft auf 5—8 ml ein, setzt 3 ml Salpetersäure (D 1,40) hinzu, dampft 2mal bis zum Auftreten der SO_3-Dämpfe ein (Orangefärbung bei > 1% Sb), fügt zum Sirupрest (Sb, Sn) 5 ml Schwefelsäure (470 g/l), löst durch Erhitzen, setzt 15 ml heißes Wasser hinzu, filtriert, wäscht, wiederholt den H_2SO_4-Zusatz, fügt genau 10 ml KJ- (150 g/l) Thioharnstoff-(10 g/l)-Gemisch hinzu, füllt auf 50 ml auf und colorimetriert mit Violettfilter (410 mμ) unter Verwendung von Vergleichslösung und Eichkurve. — Der Bestimmungsfehler beträgt 10—3% Sb; 40—50 Bestimmungen sind in 2 Tagen auszuführen. 100fache Mengen Cu, Fe, Hg, Sn, As, 5—10 mg Ni, Co, desgleichen 0,4 n HNO_3, 0,2—2 n Nitrate, Sulfate, Tartrate stören nicht; > 0,5% Chloride bewirken Verblassen der Färbung; Säureschwankungen um + 15—20% sind zulässig. Die Komplexverbindung ist 24—15 Std beständig; bestimmbar sind 0,002% Sb. Die Farbempfindlichkeit wird in Diäthyläther erheblich gesteigert. A. von Wilpert.

Eine ultraviolett-spektrophotometrische Methode der Antimonbestimmung als Jodantimonsäure beschreiben A. Elkind, K. H. Gayer und D. F. Boltz[1]. Die Jodoantimonat(III)-lösung zeigt ein scharfes Maximum bei 330 mμ und ein viel schwächeres bei 425 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist für beide Wellenlängen erfüllt. Die Färbung ist etwa 5 Std konstant. Folgende Ionen bis 500 μg/ml stören bei 330 und bei 425 mμ nicht: Chlorid, Bromid, Nitrat, Phosphat, Na, Mg, Ca, NH_4, Zn, Cd, Al, Mn^{II}, Fe^{II} und Co^{II}. Außerdem haben bei 330 mμ 200 μg/ml Ge und bei 425 mμ 500 μg/ml Arsenit und Hg^{II} keinen Einfluß. Bei 330 mμ stören mehr als 20 μg Cu/ml, 30 μg MoO_4^{2-}/ml und 100 μg Ni/ml und schon sehr kleine Mengen Pb, Sn, WO_4^{2-} und Bi. Bei 425 mμ können 20 μg Cu, 10 μg Pb und je 100 μg MoO_4^{2-}, Ni, Sn und WO_4^{2-} anwesend sein. — *Ausführung.* Von einer schwach sauren antimonhaltigen Lösung mit 0,15—1,8 mg Sb/100 ml werden 10 ml in einem 50 ml-Meßkolben mit 25 ml Kaliumjodid-Ascorbinsäurereagens versetzt. (140 KJ, p. a. + 10 g krist. Ascorbinsäure/1 l bidest. H_2O; Ascorbinsäure soll etwa vorhandenes freies Jod reduzieren.) Man füllt mit verdünnter Schwefelsäure (250 ml konz. H_2SO_4/l) bis zur Marke auf. Die Säurekonzentration soll dann 2,4 bis 3,8 n sein. Nach dem Durchmischen wird die gelbe Lösung in 10 mm-Quarzküvetten bei 330 mμ gegen einen Chemikalienblindansatz gemessen. Bei Anwesenheit größerer Sb-Mengen erfolgt die Messung bei 425 mμ. Die Eichkurve wird mit Antimontestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht bei 330 mμ von 0—4 μg Sb/ml und bei 425 mμ von 0—25 μg Sb/ml. H. Pohl.

Über die photometrische Bestimmung von Antimon mit Bromwasserstoffsäure berichten W. Nielsch und G. Böltz[2]. Die Extinktion der gelben Lösung besitzt unterhalb 300 mμ ein Maximum, das aber mit dem Filterphotometer Elko II nicht mehr gemessen werden kann. Ein Nebenmaximum liegt bei 340—360 mμ. Bei 360 mμ ist die Extinktion bei Einhaltung einer Mindestkonzentration von 28% HBr unabhängig von der HBr-Konzentration. Dagegen wirken schon verhältnismäßig kleine Mengen Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure störend. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich 2,0—500 μg Sb/ml erfüllt. Die Färbung der Lösung bleibt tagelang konstant[3]. A. Kurtenacker.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1744—1745 (1953). Univ. Detroit, Mich. (USA).

[2] Mikrochim. acta (Wien) **1954**, 313—319. Fürstl. Hohenzollernsche Hüttenverwaltung Laucherthal.

[3] Vgl. auch W. Nielsch und G. Böltz: diese Z. **142**, 94, 102, 109, 427 (1954).

Die photometrische Antimonbestimmung mit Methylviolett hat M. JEAN[1] nochmals untersucht. H. GOTÔ und Y. KAKITA[2] hatten als Extraktionsmittel des violetten Farbkomplexes Amylacetat benutzt und nicht Benzol, wie vorher M. JEAN[3] vorgeschlagen hatte. Die rein violette Amylacetatlösung habe bei 570 mμ eine höhere Extinktion und soll stabilere Farbkomplexe geben. Verf. hat nach der Vorschrift der japanischen Autoren das Verfahren überprüft. Er kommt zu dem Ergebnis, daß mit Amylacetat auch der Farbstoff selbst extrahiert wird. Aus dem Grunde ist nach Ansicht des Verf. Amylacetat als Extraktionsmittel für die photometrische Antimonbestimmung mit Methylviolett nicht geeignet. H. SPECKER.

Wismut. *Die gravimetrische Bestimmung mit Trimethylphenylammoniumjodid*[4] haben T. S. BURKHALTER und J. F. SOLAREK[5] bearbeitet. Wismut wird quantitativ als orangegefärbter Niederschlag $[(CH_3)_3(C_6H_5)N]\,[BiJ_4] \cdot 4\,H_2O$ gefällt. Der Niederschlag filtriert gut, kann unzersetzt bei 120° C getrocknet werden und hat den günstigen Umrechnungsfaktor 0,226 auf Bi. Ab 150° C geht die Verbindung in die wasserfreie Form über, doch findet dabei auch schon geringe Zersetzung statt. — *Ausführung.* Die Lösung, die etwa 0,001—0,1 m an Bi und 4 n an Schwefelsäure sein soll, wird in der Kälte mit einer Lösung, die im Liter 25 g Triphenylammoniumjodid und 30 g Kaliumjodid enthält, gefällt. Halogen-Ionen müssen vorher durch Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt werden. Unter gelegentlichem Umrühren bleibt der Niederschlag 2 Std bei Zimmertemperatur stehen, wird dann durch einen Filtertiegel abgesaugt, erst mit verdünnter Reagenslösung, dann mit verdünnter Schwefelsäure, schließlich mit 95%igem Äthanol gewaschen und bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Die Metalle der Gruppe II und die Edelmetalle stören zwar, können jedoch leicht abgetrennt werden.

Die komplexometrische Titration von Wismut mit *spektrophotometrischer Endpunktsbestimmung* empfiehlt A. L. UNDERWOOD[6]. Als Indicator dient entweder Thioharnstoff oder Kupfernitrat. Mengen von 1 mg Bi können noch bequem ermittelt werden. Da der Komplex aus Wismut und Komplexon sehr beständig ist, stören nur wenige Ionen (z. B. Zinn, welches als Bromid verflüchtigt werden kann, wobei auch As und Sb mit weggehen). Ebenso stören Fe, größere Mengen Pb (1 g) und bei Verwendung von Thioharnstoff auch Cu. — *Ausführung.* Titriert wird in einer Zelle mit einem Lichtweg von 2,2 cm, die Absorption wird mit einem Beckman-DU-Spektrophotometer gemessen. Zu 100 ml der Lösung, die 5—100 mg Bi enthalten kann, gibt man 2 g Chloressigsäure, 1 ml einer 1 m Kupfernitratlösung und stellt annähernd p_H 2 ein. Die Lösung wird dann in der Titrationszelle mit 0,1 m Komplexonlösung, die gegen eine Wismutlösung bekannten Gehalts eingestellt worden war, titriert. Am Endpunkt nimmt die bei 745 mμ gemessene Lichtabsorption durch Bildung der Kupferkomplexonverbindung stark zu. Für die Titration kleinerer Wismutmengen eignet sich Thioharnstoff gut als Indicator. Zu 100 ml der Lösung mit etwa 0,5—10 mg Bi gibt man 0,5 g Chloressigsäure, stellt p_H 2 ein, erhitzt 10—15 min auf 70° C, gibt nach dem Abkühlen 5 ml 1 m Thio-

[1] JEAN, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 82—83 (1954).

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **4**, 582, 589 (1952); vgl. diese Z. **139**, 220 (1953).

[3] Chim. analytique **31**, 271 (1949); vgl. diese Z. **131**, 440 (1950).

[4] Über Trimethylphenylammoniumjodid als Reagens zur Cd-Bestimmung vgl. A. PASS und A. M. WARD, Analyst (London) **58**, 667 (1933); vgl. diese Z. **98**, 289 (1934).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1125—1126 (1953). State College, Denton, Tex. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **26**, 1322—1324 (1954). Emory University, Ga. (USA).

harnstofflösung dazu und titriert mit 0,01 m Komplexonlösung. Die Lichtabsorption wird bei 400 mμ gemessen. Sie nimmt während der Titration infolge Verschwindens des gelben Bi-Thioharnstoffkomplexes allmählich ab und bleibt nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes konstant. G. Denk.

Eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode von Wismut, Blei und Thallium durch Messung der Absorption der salzsauren Lösungen im ultravioletten Bereich des Spektrums beschreiben Ch. Merritt jr., H. M. Hershenson und L. B. Rogers[1]. Testlösungen von Wismut, Blei und Thallium wurden mit steigenden Mengen HCl (2—10 m), Lithiumchlorid (7 m), Natriumjodid (6 m), Natriumbromid (7 m), Natriumbromid + Perchlorsäure (0,1—6 m) versetzt und die Absorptionskurven im UV von 210—340 mμ in 10 mm-Quarzküvetten im Beckman-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß 6 m Salzsäure die günstigsten Arbeitsbedingungen gibt. Wismut hat hier ein Maximum bei 327 mμ, Blei ein solches bei 271 mμ und Thallium bei 245 mμ. Zur Aufnahme der Eichkurven wurden steigende Mengen der Testlösungen mit 50,00 ml konz. Salzsäure im 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Messung bei den angegebenen Wellenlängen durchgeführt. Die Kurven reichen bei Wismut von 3—12 μg/ml, bei Blei von 4—10 μg/ml und bei Thallium von 8—40 μg/ml. Das Lambert-Beersche Gesetz wird für alle angegebenen Bereiche erfüllt. Die Reproduzierbarkeit von 20 Serienmessungen für jedes Element zeigten einen Streufehler von $\pm$ 0,7% bei Wismut, von $\pm$ 1,8% bei Blei und von $\pm$ 3,3% bei Thallium. Bei sämtlichen Lösungen bleibt die Absorption innerhalb 48 Std unverändert. Temperaturänderungen zwischen 0—30° C sind auf die Meßergebnisse ohne Einfluß. Die Elemente As^{III}, Cu^{I}, Ga^{III}, In^{III}, Fe^{II}, Mo^{VI}, Se^{IV}, Sn^{II}, Ti^{III}, Ti^{IV}, W^{VI} zeigen in dem in Betracht kommenden UV-Gebiet keine Absorption, stören also nicht. Von anderen Metallen stört Kupfer am meisten, denn es hat ein Maximum bei 273 mμ, ebenso absorbiert Zinn stark im Gebiet von 220—260 mμ. Diese Störungen lassen sich durch Vortrennungen mittels Dithizon leicht beseitigen, wenn gleichzeitig das Zinn zu 4wertigem oxydiert wird. Die 3 genannten Elemente lassen sich nebeneinander nach der Mehrfachkomponenten-Analysentechnik bestimmen[2]. Es werden zu diesem Zwecke mit Testlösungsgemischen von Blei-Wismut, Blei-Thallium, Wismut-Thallium und Blei-Wismut-Thallium bei den angegebenen Wellenlängen folgende Absorptionskoeffizienten ermittelt:

	a_{Tl}	a_{Pb}	a_{Bi}
245 mμ	0,0387	0,00165	0,0242
271 mμ	0,00167	0,0547	0,00250
327 mμ	0,0720	0,00021	0,000008

Die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Gemischen mit Gehalten von 10 bis 20 μg/ml nach dieser Methode lagen im Durchschnitt bei $\pm$ 10% des Sollwertes. H. Pohl.

Über die coulometrische Titration von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Jod stellten K. Rowley und E. H. Swift[3] Untersuchungen an. In Ergänzung der Versuche von P. S. Tutundžić und S. Mladenović[4] untersuchten die Verf. haupt-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 572—577 (1953). Inst. Technol., Cambridge, Mass.

[2] Vgl. z. B. Mellor M. G., Analytical Absorption Spectroscopy, p. 369. New York, John Wiley & Sons 1950.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 373—375 (1954). Inst. Technol., Pasadena, Calif.

[4] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **8**, 184 (1953); vgl. diese Z. **141**, 449 (1954).

sächlich den Einfluß der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf den Titrationsverlauf. Apparat und Arbeitsweise sind schon früher beschrieben worden[1]. Zwischen p_H 1 und 8 kann 1 mg Thiosulfat ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs auf 0,2% genau bestimmt werden. Bei der Bestimmung von 0,1 mg betragen die Fehler etwa 1 μg. Bei p_H 9 bis 9,7 wird zu viel Jod verbraucht, da sich zum Teil Hypojodit bildet, das Thiosulfat zu Sulfat oxydiert. Auch in stark saurer Lösung ergeben sich bei Luftausschluß positive Titrationsfehler. Der Mehrverbrauch ist hier auf die Thiosulfatzersetzung in Schwefel und schweflige Säure zurückzuführen. An der Luft verschwinden die Pluswerte infolge Luftoxydation. Titriert man unmittelbar nach dem Vermischen der Thiosulfatlösung mit Salzsäure, so ergeben sich immer zu niedrige Werte. In 0,1 n Salzsäure sind aber die Fehler auch bei Luftzutritt kleiner als 0,2%. In 0,6 n Salzsäure beträgt der Fehler bei Luftzutritt 1%, in luftfreier Lösung und in CO_2-Atmosphäre 0,2 bis 0,3% und weniger. In stärker sauren Lösungen nehmen die Fehler zu. — Das Verfahren kann zur *coulometrischen Bestimmung von Oxydationsmitteln*, z. B. von *Eisen(III)* oder *Dichromat* dienen. Man versetzt 20 ml Wasser mit 5 ml n Salzsäure und 5 ml n KJ-Lösung, leitet 5 min CO_2 durch, gibt 10 ml der zu bestimmenden Lösung und unmittelbar darauf 10 ml Standardthiosulfatlösung zu und titriert den Thiosulfatüberschuß in CO_2-Atmosphäre coulometrisch. Der Luftsauerstoff muß besonders bei der Eisenbestimmung auch aus den verwendeten Lösungen sorgfältig entfernt sein. Dann sind die Resultate genau.

A. Kurtenacker.

Bestimmungsmethoden von Thiosulfat neben Nitrit und Sulfid sowie eine Methode zum Sulfitnachweis neben Thiosulfat und Nitrit beschreibt R. H. Pierson[2]. — *1. Bestimmung von Thiosulfat und Nitrit.* Man fällt Thiosulfat in neutraler Lösung mit $AgNO_3$ als Ag_2S und bestimmt es durch Titration des Silbers nach Volhard. Nitrit wird im Filtrat vom Ag_2S-Niederschlag mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert. — *Ausführung.* Die Lösung, die kein Sulfid oder Sulfit enthält, versetzt man mit 20 ml einer 25%igen Ammoniumacetatlösung und 100 ml Wasser und stellt mit 10%iger Essigsäure oder 2%igem Ammoniak auf p_H 7,5 8,0 ein (Glaselektrode). Dann läßt man unter mechanischem Rühren aus einer Bürette 0,1 m Silbernitratlösung und aus einer zweiten Bürette so viel 2%iges Ammoniak zufließen, daß der p_H-Wert stets zwischen 7,1 und 7,5 liegt. Man fügt etwa 5% Überschuß an $AgNO_3$-Lösung hinzu, rührt noch 5 10 min, versetzt mit 2 ml 2%igem Ammoniak, läßt 10 15 min stehen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, bis das Filtrat frei von Silber ist. Den Rückstand löst man in 10 15 ml konz. Salpetersäure und ebensoviel Wasser unter Erhitzen, verdünnt mit 100 ml Wasser und läßt 30 min weiterkochen. Nach dem Verdünnen auf 150 ml wird 10 min stehengelassen, dann filtriert und mit 0,1 m NH_4SCN-Lösung titriert. — Das Filtrat der Ag_2S-Fällung läßt man langsam in eine Mischung aus 30 ml H_2O, 30 ml H_2SO_4 (1:3) und einem Überschuß von Cer(IV)-sulfatlösung in 0,5 m Schwefelsäure fließen und titriert den Überschuß des Cer(IV)-sulfats mit $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-Lösung gegen Ferroin als Indicator zurück. — *2. Bestimmung von Thiosulfat in Ammoniumsulfid.* Wenn Nitrit und Sulfit abwesend sind, läßt man die Lösung in 20 ml des Ammoniumacetatpuffers und 40 50 ml Wasser einfließen, erhitzt auf 60 65° C, leitet so lange Stickstoff hindurch, bis der gesamte Schwefelwasserstoff entfernt ist (Bleiacetatpapier) säuert nach Filtration mit 10%iger Essigsäure an und bestimmt das

[1] Meier, D. J., R. J. Myers und E. H. Swift: J. Amer. chem. Soc. **71**, 2340 (1949); Ramsey, W. J., P. S. Farrington und E. H. Swift: Analyt. Chemistry **22**, 332 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 315 320 (1954). US Nav. Ordn. Test Station, Inyokern, China Lake, Calif. (USA).

Thiosulfat jodometrisch. Bei Gegenwart von Nitrit darf kein Polysulfid vorliegen. Die Lösung wird zunächst ebenso behandelt, das Filtrat kann aber nicht jodometrisch titriert werden, sondern wird nach 1. weiter verarbeitet. — *3. Zum qualitativen Nachweis von Sulfit* neben Thiosulfat wird bei Abwesenheit von Nitrit in 10 ml der Lösung mit Ammoniak oder Essigsäure der p_H-Wert 7,1—7,3 eingestellt (Bromthymolblau), 2 ml Ammoniumacetatpuffer zugegeben, dann erst 5 ml 20%ige *selenige Säure* und anschließend 5 ml Salzsäure (1:1) hinzugefügt. Eine nach 5 bis 10 min auftretende Rotfärbung zeigt Sulfit an, Thiosulfat liefert erst nach längerer Zeit eine Rotfärbung. – Bei Anwesenheit von Nitrit versetzt man nach Zugabe der Pufferlösung mit 5 ml seleniger Säure, 2 g krist. Amidosulfonsäure und 5 ml Salzsäure (1:1). Nach 5—10 min gibt sich Sulfit dann ebenfalls durch eine Rotfärbung zu erkennen. Man kann noch 0,5 mg Sulfit neben 100 mg Thiosulfat und 50 mg Nitrit nachweisen. G. Denk.

Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Gasen. A. W. Fletcher[1] überprüfte die Methode von P. F. Corbett[2] zur SO_3-Bestimmung in Gegenwart von SO_2. Bei dieser Methode leitet man das zu untersuchende Gas durch 80%igen Isopropylalkohol, um die Oxydation von SO_2 zu verhindern und dann durch ein Sinterglasfilter, in welchem die Schwefelsäurenebel zurückgehalten werden sollen. Die Wirksamkeit dieser Filter ist aber strittig. Zur Überprüfung verdampfte Verf. bekannte Mengen Schwefelsäure, ließ die Dämpfe durch ein auf 450° C geheiztes Rohr streichen, von da durch zwei Waschflaschen mit 80%igem Isopropylalkohol und durch eine Sinterglasplatte G 4. Das aus der Apparatur austretende Gas war vollständig klar. Das Filter wurde nach dem Durchleiten der Gase mit 80%igem Isopropylalkohol gewaschen, die Waschflüssigkeit wurde mit dem Inhalt der Waschflaschen vereinigt, und in der Gesamtflüssigkeit wurde die Schwefelsäure turbidimetrisch bestimmt. Dabei wurden die angewendeten SO_3-Gehalte von 0,0002—0,004% stets innerhalb enger Fehlergrenzen wiedergefunden. Die Sinterglasscheibe hält also SO_3-Nebel quantitativ zurück. A. Kurtenacker.

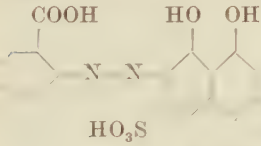
Chrom. K. V. Troickij[3] untersuchte die besten Bedingungen für die *Extraktion von Ckrom mit Äther als Perchromsäure* an Lösungen mit 33,3 µg Cr ml. Es zeigte sich, daß der Säure- und Wasserstoffperoxydgehalt zweckmäßig niedrig (0,1—0,5%) zu halten ist, höhere Mengen H_2O_2 zerstören die Perchromsäure, bei geringeren Konzentrationen erfolgt die Überführung in Perchromsäure unvollständig. Am besten werden 0,15—0,25% an Säure und Hydroperoxyd angewandt. Es werden jedoch nur 65—98% des Chroms extrahiert. Der Ätherzusatz wird zweckmäßig so bemessen, daß das Verhältnis Prüflösung zu Ätherschicht nach der Extraktion 3:1 beträgt. Chromat und Dichromat werden nicht extrahiert. Am besten wird Salzsäure (oder auch Salpetersäure) angewandt, während Schwefelsäure weniger geeignet ist; jedoch ist die Violettfärbung in verdünnter Schwefelsäure stabiler, als in Salpetersäure. A. von Wilpert.

Über die mikromaßanalytische Bestimmung von Chrom(VI) und Chrom(III) mittels katalytischer Reaktion berichten Gy. Almássy und E. Kovács[4]. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß Chrom(VI) in Gegenwart von Oxalat-Ionen Farbstoffe — am besten Methylorange — oxydiert. Die Reaktion wird durch Licht und Eisen(III)-Ionen beschleunigt. Zur Bestimmung werden 2 ml einer höchstens 0,1 n sauren, etwa 1—15 µg Chrom(VI)/ml enthaltende Lösung mit

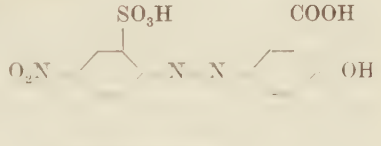
[1] Chem. and Ind. **1954**, 777—778. Fuel Res. Station, Greenwich, London S.E. 10.
[2] J. Inst. Fuel **24**, 247 (1951).
[3] Ž. anal. Chim. **9**, 51—55 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.
[4] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 182—186 (1954) [Ungarisch]. Univ. Debrecen.

0,1 ml 10%iger Sodalösung, 0,1 ml 5%iger $FeCl_3$-Lösung, 0,5 ml konz. Phosphorsäure und 0,5 ml gesättigter Natriumoxalatlösung versetzt. Titriert wird mit einer 0,00025 n Methylorangelösung (0,1 g/l) bei Tageslicht oder unmittelbar vor einem Glühlicht, da die Reaktion im Dunkeln nicht erfolgt. Mangan- und Vanadat-Ionen stören. — *Chrom(III)*-lösungen (höchstens 10 ml, 0,5 n sauer) oxydieren Verf. in einem 25 ml-Meßkolben, indem sie zur Lösung 0,5 ml 5%ige $FeCl_3$-Lösung und 1 Tr. 5%ige Mangansulfatlösung zugeben, mit 10%iger Sodalösung alkalisieren, den Niederschlag in konz. Phosphorsäure auflösen, den Kolben in ein siedendes Wasserbad stellen und tropfenweise 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zugeben. Die heiße Lösung wird mit 10%iger Sodalösung wieder alkalisch gemacht und der Überschuß des Permanganats mit 1%iger Wasserstoffperoxydlösung zersetzt. Hierauf gibt man wieder soviel $KMnO_4$-Lösung zu, bis dessen Farbe eben sichtbar bleibt, läßt noch 5 min im siedenden Wasserbade stehen, füllt die erkaltete Lösung auf, filtriert und titriert 2 ml des Filtrates wie oben. Die Maßlösung wird mit 0,001 n Kaliumdichromatlösung eingestellt. J. Plank.

Über Farbreaktionen des zweiwertigen Chroms berichtet V. I. Kuznecov[1]. Besonders spezifisch sind die Reaktionen mit einer Reihe von Azokörpern, die unter bestimmten Bedingungen mit Cr^{III} Komplexe bilden, deren Auftreten an einer Farbvertiefung erkennbar ist, also z. B. an einem Farbumschlag von Rot nach Blau. Die Komplexbildung tritt aber in wäßrigen Lösungen von Cr^{III}-Salzen nur bei erhöhter Temperatur und auch dann nur sehr langsam auf. Die Reaktion verläuft offenbar deshalb so träge, weil die wäßrige Lösung eines Cr^{III}-Salzes praktisch keine Cr^{+++}-Kationen, sondern hauptsächlich kompliziertere Aquo-Acidokomplexe, z. B. $[Cr(H_2O)_5Cl]^{++}$, enthält. Werden aber aus Cr^{II}-Ionen durch Oxydation Cr^{III}-Ionen neu gebildet, so treten diese sofort mit den Azokörpern in Reaktion. Die Oxydation der Cr^{II}-Ionen erfolgt durch reduzierbare Atomgruppen der als Reagens dienenden Azokörper selbst (Azogruppe oder Nitrogruppe). Aus dem geschilderten Reaktionsablauf heraus ist es verständlich, daß die Farbreaktionen nur dann auftreten, wenn man die wäßrige Reagenslösung tropfenweise zur angesäuerten Cr^{II}-Lösung (und nicht umgekehrt!) zugibt. Als typische Beispiele aus einer größeren Reihe solcher Reagenzien seien hier die beiden folgenden angeführt:



Farbumschlag:
Rosa — Blau



Farbumschlag:
Gelb — dunkles, trübes Violett

Außer diesen besonders spezifischen Azoreagenzien ist noch eine Reihe von Substanzen bekannt, die mit dem Cr^{II}-Ion ohne vorherige Oxydation Komplexe bilden. Diese nachfolgend genannten Substanzen sind selbst farblos oder nur schwach gefärbt. Die blaßblaue Farbe der schwach mineralsauren oder essigsauren Lösung eines Cr^{II}-Salzes schlägt auf Zusatz dieser Reagenzien in den (in Klammern angegebenen) Farbton des betreffenden Cr^{II}-Komplexes um: Natriumformiat (blau), Natriumacetat (hellrosa), Maleinsäure (bräunlichrosa), Natriumsalicylat (rosa), Ammoniumphthalat (rosa), o-Phenanthrolin (intensiv olivgelb), Kaliumrhodanid (grünlichblau), Kaliumrhodanid in 50%igem Aceton (dunkelblau), 8-Oxychinolin in alkoholischer Lösung (intensiv rotbraun), 8-Oxychinolin in wäßriger Lösung (gelber Niederschlag). W. Antoni.

[1] Dokl. Akad. SSSR. (N.S.), **95**, 547–550 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss. Moskau.

Zur Trennung von Chrom, Mangan, Eisen und Nickel durch Ionenaustauscher können nach D. I. Rjabčikov und V. F. Osipova[1] Komplexbildungsreaktionen des Eisens und des Chroms ausgenützt werden. Eisen(III)-Ion gibt mit Pyrophosphat ein komplexes Anion $[Fe_2(P_2O_7)_3]^{6-}$, das in schwachsaurer Lösung, von p_H 3 bis 4 aufwärts, beständig ist und durch eine mit einem Kationenaustauscherharz in der H-Form oder Na-Form gefüllte Säule unverändert durchläuft, während die in Kationenform vorhandenen Metalle (Cr oder Mn) in der Säule festgehalten werden. Durch Nachwaschen mit Wasser wird die Trennung vervollständigt. Die im Ionenaustauscher festgehaltenen Metalle können mit Säure eluiert werden. Der entsprechende Chrom-Pyrophosphatkomplex ist erst bei p_H 7 beständig. Zum Unterschied von Eisen, Mangan oder Nickel bildet Chrom(III)-Ion beim Erwärmen mit Rhodanid ein sehr beständiges Anion $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, das durch die Kationenaustauschersäule durchläuft. Der entsprechende Eisenkomplex ist wenig beständig und wird beim Durchgang durch die Austauschersäule (Na-Form) aufgespalten, so daß kein Eisen im Durchlauf erscheint. Zur Trennung von binären Gemischen kann nach folgendem Schema verfahren werden:

Zu trennendes Gemisch	Komplexbildung mit	Kationenaustauscher	Filtrat enthält	Elutionsmittel für die andere Komponente
Fe^{III}, Mn^{II}	$Na_4P_2O_7$ bei p_H 3—4	H-Form	Fe	10%ige Schwefelsäure
Fe^{III}, Cr^{III}	KSCN erwärmen	Na-Form	Cr	4 n Salzsäure
Fe^{III}, Cr^{III}	$Na_4P_2O_7$ bei p_H 3—4	Na-Form	Fe	4 n Salzsäure
Mn^{II}, Cr^{III}	$Na_4P_2O_7$ bei p_H 7	Na-Form	Cr	10%ige Schwefelsäure
Mn^{II}, Cr^{III}	KSCN erwärmen	Na-Form	Cr	10%ige Schwefelsäure
Ni^{II}, Cr^{III}	KSCN erwärmen	Na-Form	Cr	4 n Salzsäure

Zur Trennung eines ternären Gemisches von Eisen, Chrom und Mangan setzt man zuerst Pyrophosphat bei p_H 4 zu. Bei der Filtration über die Harzsäule geht Eisen ins Filtrat. Chrom und Mangan werden mit 4 n Salzsäure eluiert. Man dampft die Lösung zur Trockene ein und erwärmt den Rückstand mit 5%iger Ammoniumrhodanidlösung. Bei der Filtration durch die Austauschersäule geht Chrom ins Filtrat. Die in der beschriebenen Weise getrennten Einzelkomponenten werden anschließend in bekannter Weise bestimmt. W. Antoni.

Uran. C. J. Rodden[2] gibt eine Übersicht mit 79 Literaturzitaten über die *Entwicklung der analytischen Chemie des Urans seit 1949*. Die behandelten *Abtrennungsmethoden* beziehen sich hauptsächlich auf die Ätherextraktion von Uranylnitrat oder -kupferronat, sowie auf die ebenfalls sehr erfolgreichen chromatographischen Trennungen auf Papier oder Cellulosesäulen. Die meisten Metalle wandern auf Papier langsamer als das Uran, das nach der Trennung nach verschiedenen Methoden bestimmt werden kann. *Bei den maßanalytischen Methoden* beziehen sich die neuen Arbeiten auf die Verfahren der Reduktion von U^{VI} zu U^{IV} mit Metallen oder auch mit Chrom(II)-

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (N. S.), 96, 761—763 (1954) [Russisch]. Inst. Geochem. anal. Chem. „V.I. Bernadskij", Akad. Wiss. UdSSR.

[2] Analyt. Chemistry 25, 1598—1601 (1953). Atom. Energy Comiss., New Brunswick, N. J. (USA).

salz. Die Titration erfolgt stets mit Cer(IV)-salzlösung. *Von colorimetrischen Verfahren* werden die mit Carbonat-Wasserstoffperoxyd, Ammoniumthioglykolat, Thiocyanat und Oxinat behandelt. Für die *Spurenbestimmung* finden vorwiegend die *fluorimetrischen Methoden* Anwendung, wobei fast ausschließlich mit Natriumfluorid allein oder in Mischung mit Alkalicarbonat geschmolzen und die Schmelze im Fluorimeter untersucht wird. Mit diesen Verfahren beschäftigen sich viele neue Untersuchungen. Von weniger wichtigen Methoden sind die *gravimetrischen, coulometrischen, polarographischen, spektrographischen* und *Röntgenstrahlen-Verfahren* berücksichtigt. — Ein großer Teil der neuen Arbeiten ist in den Berichten der Atomic Energy Commission veröffentlicht. G. Denk.

Eine Methode der Uranbestimmung, die 0,1 mg/Liter mit einer Genauigkeit von 5% zu bestimmen gestattet, geben H. H. Paige, A. E. Taylor und R. B. Schneider[1] an. Man belichtet die mit Oxalsäure versetzte Uranylsalzlösung mit UV-Licht, wobei eine *photochemische Zersetzung der Oxalsäure* in CO, CO_2 und Wasser eintritt, die der Uranmenge proportional ist[2] und ermittelt die nicht zersetzte Oxalsäuremenge durch Rücktitration mit Permanganat. — *Ausführung.* Man gibt zur Untersuchungslösung, die bis zu 1 mg Uran enthalten kann, 10 ml 0,1 m Oxalsäure, füllt auf 500 ml mit Wasser auf und belichtet 15 ml dieser Lösung 2 Std lang mit UV-Licht der Wellenlänge 2537 Å. Jetzt gibt man 5—10 ml 18 n Schwefelsäure zu, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert mit 0,002 n $KMnO_4$-Lösung.
K. Brodersen.

Mangan. *Bei der Bestimmung nach der Persulfatmethode* kann nach V. I. Kuznecov und L. M. Budanova[3] statt einem Silber- ein Kobaltkatalysator verwendet werden. Man arbeitet mit geringen Mengen $CoSO_4 \cdot 7H_2O$-Lösung oder mit nicht rosagefärbten Gemischen mit Nickel- oder Kupfersalzen. *Reagenzien.* 1. Kobaltkatalysator: wäßrige 0,5%ige $CoSO_4 \cdot 7H_2O$-Lösung oder Lösungsgemische mit 0,5% $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 2% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bzw. 0,5% $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 1,5% $NiSO_4 \cdot 7H_2O$. 2. Säuregemisch: Man gibt zu 600 ml verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 250 ml Salpetersäure (D 1,20) und 125 ml Phosphorsäure (D 1,7). Bei Kupfer- und Aluminiumlegierungen wird Salpetersäure (D 1,4) verwendet. — Eine Einwaage mit nicht mehr als 0,01 g Mangan löst man in 25 ml Säuregemisch, verdünnt mit 150 ml Wasser, gibt 10 ml Katalysatorlösung zu und erhitzt zum Sieden. Man gibt dazu 25 ml 25%ige Ammoniumpersulfatlösung, kocht weitere 1—2 min und zersetzt den Persulfatüberschuß in der Wärme. Nach dem Abkühlen werden 10 ml verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) zugegeben, worauf man mit Arsenit-Nitritgemisch ohne Zugabe von NaCl titriert, ähnlich wie es beim Arbeiten mit Silberkatalysator üblich ist. A. Trofimow.

Nach R. Přibil und J. Vulterin[4] kann die früher[5] beschriebene *reduktometrische und colorimetrische Bestimmungsmethode des Mangans* dadurch verbessert werden, daß man an Stelle des Komplexons III die *1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure*[6] (DCT) als Komplexbildner anwendet. Der Mangan(III)-

[1] Science (Lancaster, Pa.) **120**, 347—348 (1954). State College, Pocatello, Idaho.

[2] Leighton, W. G., and G. S. Forbes: J. Amer. chem. Soc. **52**, 3146, 3148 (1930).

[3] Ž. anal. Chim. **8**, 55—60 (1953) [Russisch].

[4] Chem. Listy **48**, 1132—1136 (1954) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[5] Přibil, R., u. Horáček: Chem. Listy **44**, 10 (1950); Přibil, R., u. E. Hornychová: Chem. Listy **44**, 101 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. **14**, 626 (1949); **15**, 456 (1950); vgl. diese Z. **132**, 140 (1951); **135**, 361 (1952).

[6] Schwarzenbach, G., u. H. Ackermann: Helv. chim. Acta **32**, 1682 (1949); Přibil, R., Z. Roubal u. E. Svátek: Chem. Listy **46**, 396 (1952); Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 43 (1952); vgl. diese Z. **140**, 362 (1953).

komplex mit DCT ist bedeutend beständiger als der mit Komplexon III. Während der letzte Komplex schon nach 6 min merklich zu zerfallen beginnt, setzt mit DCT erst nach 15—17 min eine sehr langsame Zersetzung ein. In stark verdünnten Lösungen, wie sie für die colorimetrische Manganbestimmung in Betracht kommen, bleibt die intensiv rubinrote Farbe der Lösung mindestens 75 min unverändert. Das Absorptionsmaximum der Lösung liegt bei 500 mμ; das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,2—2,7 mg Mn in 50 ml Lösung erfüllt. Die maßanalytische Bestimmung wird durch Cl^--, NO_3^-- und PO_4^{3-}-Ionen nicht merklich gestört, große Mengen $(NH_4)_2SO_4$ (über 3 g in 50 ml) erniedrigen die Resultate. Die meisten Kationen sind ohne Einfluß (Cu^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen stören auch die jodometrische Bestimmung nicht), nur Mo und W bedingen zu hohe Resultate. Größere Cr^{III}- oder Co^{II}-Mengen stören die jodometrische Bestimmung durch ihre Farbe, die potentiometrische Bestimmung ist bei Gegenwart von Co^{II} nicht verläßlich. In Abwesenheit der Störsubstanzen geben die Manganbestimmungen sehr genaue Resultate. — *Jodometrische oder potentiometrische Bestimmung.* Die schwach saure Probelösung wird mit 10 ml konz. Essigsäure angesäuert, mit 10 ml 0,1 m DCT-Lösung, 5 ml 10%iger Calciumacetatlösung (zur Bindung des Reagensüberschusses) und 0,3 g reinem Bleidioxyd versetzt. Nach dem Filtrieren durch einen Sinterglastiegel (11 G 4) und Waschen mit wenig Wasser fügt man 1 g KJ zum Filtrat und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung oder man titriert das Filtrat unmittelbar mit 0,1 n Lösung von MOHRschem Salz bei potentiometrischer Endpunktbestimmung. — *Manganbestimmung in Manganmineralien, Ferromangan u. dgl.* Man löst eine passende Einwaage der Probe in Salpetersäure oder in einem Säuregemisch oder schließt in alkalischer Schmelze auf. Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure bringt man die Lösung auf p_H 5 und verfährt weiter wie beschrieben. — Für die *colorimetrische Bestimmung* werden die Lösungen gleichartig vorbereitet.

A. KURTENACKER.

Den Einfluß der Bandbreite bei der spektrophotometrischen Manganbestimmung mit Perjodat untersucht M. D. COOPER[1]. Zur Messung wurden ein Beckman-Spektrophotometer Modell DU (Bandbreite < 1 mμ), ein Ceno-Spektrophotometer (Bandbreite 5, 10 und 20 mμ) und ein Filterphotometer benutzt. Es wurden zunächst mit Mangantestlösungen gegen Bezugslösungen mit wechselnden Chromgehalten in 10 mm-Küvetten bei den genannten Bandbreiten Absorptionskurven aufgenommen. Das Permanganat-Ion zeigt bei 526 und 545 mμ ein Maximum, gleichzeitig ist ein deutlicher Einfluß des Dichromat-Ions vornehmlich bei 526 mμ festzustellen. Daneben wurden Absorptionskurven von verschiedenen Filtern mit ihren Kombinationen aufgenommen, deren Schwerpunkte zwischen 525—565 mμ und deren Bandbreiten zwischen 15 und 59 mμ lagen, die später für die vergleichende Untersuchung benutzt wurden. Anschließend wurden die Geräte bei 545 mμ mit steigenden Mengen Permanganattestlösungen geeicht. Um den Einfluß der Bandbreite zu studieren, wurde eine Reihe legierter Stähle nach dem Perjodatverfahren analysiert und in den einzelnen Geräten gemessen. Als Bezugslösungen dienen dabei die mit Perchlorsäure zum Rauchen erhitzten Lösungen, in welchen das Chrom zur 6wertigen Stufe oxydiert, das Mangan aber 2wertig ist. Versuche ergaben, daß die erhaltene violette Färbung über 2 Tage konstant ist. Einflüsse von anderen Legierungsbestandteilen, selbst von Kobalt im Verhältnis 250 : 1 konnten nicht festgestellt werden. Vergleichsweise wurden auch Versuche mit der Nitritbezugsmethode angestellt. Bei dieser wird die Manganlösung zunächst in bekannter Weise mit Perjodat oxydiert. In einem Teil der erhaltenen Lösung reduziert man das Permanganat, aber nicht das Dichromat, durch Zufügen von 2 Tropfen 2%iger, täglich frisch bereiteter Natriumnitritlösung und mißt gegen diese Bezugslösung die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 411—416 (1953). General Motors Corp., Detroit, Mich.

violette Meßlösung bei 545 mμ. Die Messungen sollen innerhalb von 15 min ausgeführt werden, da nach dieser Zeit eine Reoxydation des Mangans einsetzt. Ein Überschuß an Natriumnitrit ist zu vermeiden, weil dadurch auch das Dichromat-Ion reduziert wird. Abschließend kann über den Einfluß der Bandbreite bei der Mn-Bestimmung gesagt werden, daß bei einem Cr/Mn-Verhältnis von 56:1 die Genauigkeit bei kleinen Bandbreiten zunimmt, die aber ebenfalls zu erreichen ist, wenn Geräte mit Filtern von 550—565 mμ und Bandbreiten von etwa 15 mμ verwendet werden. Der Fehler liegt dann im Durchschnitt bei $\pm 1\%$ vom Sollwert. Die schnellere Nitritbezugsmethode gibt gleich gute Werte, lediglich bei der Analyse von Schnelldrehstählen liegt der Fehler bei ± 2—3% vom Sollwert, der auf die Ausbleichung anderer anwesender gefärbter Ionen zurückzuführen sein dürfte.

H. Pohl.

Die Isolierung des künstlich aus Molybdän oder Uran hergestellten Technetiums als Tetraphenylarsoniumpertechnetat durch Extraktion mit Chloroform untersuchten S. Tribalat und J. Beydon[1]. Diese Methode hatte sich schon bei der Abtrennung von Rhenium bewährt[2].— *Ausführung.* 10 g bestrahltes MoO_3 werden nach Zugabe von 20 ml H_2O und 0,1 g Persulfat in möglichst wenig 10 n Natronlauge gelöst. Um die Auflösung zu beschleunigen wird erhitzt, dann mit Hydrogencarbonat der p_H-Wert 10—11 eingestellt und die Lösung auf 50 ml verdünnt. Man fügt nun 2,5 ml einer 10^{-3} m Tetraphenylarsoniumchloridlösung hinzu, schüttelt 5 min mit 50 ml frisch gereinigtem Chloroform und filtriert durch ein Filter, welches mit Chloroform angefeuchtet ist. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Na_2SO_4 wird erneut durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter filtriert und 5 min mit 30 ml Wasser, welches mit NaOH auf p_H 10—11 gebracht ist, geschüttelt. Man filtriert und wäscht den Chloroformauszug ein zweites Mal mit H_2O. Die wäßrige Phase enthält dann den größten Teil des Technetiums. Es empfiehlt sich, das erste Waschwasser und den Chloroformrückstand zu kontrollieren. Um das Tc vom Uran zu isolieren, wird U_3O_8 bei Gegenwart einiger μg Jodid in verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann Persulfat hinzugegeben und das in Freiheit gesetzte Jod mit Toluol extrahiert. Um letzte Jodspuren zu entfernen, wird einige Zeit gekocht. Dann wird mit Ammoniumcarbonat neutralisiert, wieder mit Persulfat gekocht und wie vorher beschrieben weiter verfahren.

G. Denk.

Nickel. A. S. Kozlov[3] beschreibt einen *Mikronachweis des Nickels*, der auf der Bildung der hellvioletten Kristalle von $[Ni(NH_3)_6]_2\,[Fe(CN)_6]$ beruht. Man versetzt 1 ml 0,01 m $Ni(NO_3)_2$-Lösung mit 0,5 ml 0,01 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und löst das grünliche Ni-Cyanoferrat(II) in 5 ml konz. Ammoniak. Die feinen Kristalle des Komplexes beginnen nach 1—2 min (rascher beim Reiben mit einem Glasstab) sich abzuscheiden, erreichen bei längerem Stehen (ohne Reiben mit dem Glasstab) eine Größe bis zu 100 μ, erscheinen monoklin, sind jedoch nicht doppelbrechend (gekreuzte Nicols), und ermöglichen den Nachweis von 0,1 μg Ni (100—150fache Vergrößerung). Alkalien, Erdalkalien, Cu stören nicht. Durch Ammoniak ausfällbare Ionen sind zu entfernen; Cd, Ag, Zn, Mn wirken störend, Co stört nicht bis zur gegenüber Ni doppelten Menge.

Bei der Untersuchung der Komplexverbindungen zwischen Nickel-Ionen und 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonat-Ion (I) wurde von V. N. Tolmačev und L. A. Korobka[4] Nitroso-N-Salz (Na-I) verwendet und die Bildung der Verbindungen spektro-

[1] Anal. chim. Acta **8**, 22—28 (1953). Fac. des Sciences et Lab. du Commiss. à l'Energie Atomique, Paris.

[2] Tribalat, S.: Anal. Chim. Acta **3**, 113 (1949); vgl. diese Z. **130**, 441 (1949/50).

[3] Dokl. Akad. Nauk SSSR, N. S., **94**, 705—706 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss.

[4] Ž. anal. Chim. **9**, 134—140 (1954) [Russisch]. Univ. Charkow.

skopisch verfolgt. Je nach dem angewandten p_H-Wert konnten 2 Komplexe erhalten werden: 1. Ni-I^+ mit der Instabilitätskonstante $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$; 2. Ni-$I_3^-$, stabiler als Ni-$I^+$, Instabilitätskonstante $K_4 = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$. Diese Verbindung ist bis p_H 10 genügend stabil und könnte daher für die Spektrophotometrie und Colorimetrie von Nickel Anwendung finden. Eine innerkomplexe Verbindung Ni-I_2 wurde nicht gefunden, sie bleibt jedoch möglich. Die optischen Messungen wurden für die Wellenlängen 480—500 mμ bei p_H 2—10 durchgeführt. A. VON WILPERT.

Cyanoferrate. Die *Cyanoferrate von Kupfer* wurden von M. KOHN[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2] untersucht. Im wesentlichen wurde folgendes festgestellt: Das braune Kupfer(II)-cyanoferrat(II) wird durch Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur zu gelblichbraunem Kupfer(II)-cyanoferrat(III) oxydiert. Aus diesem wird durch Natriumsulfit oder durch freie schweflige Säure das Kupfer(II)-cyanoferrat(II) rückgebildet. Kupfer(II)-cyanoferrat(II) ist in neutralem Natriumtartrat in Gegenwart geringer Mengen Natriumcarbonat mit blauer Farbe löslich. Natriumdithionit reduziert das braune Kupfer(II)-cyanoferrat(II) zu weißem Kupfer(I)-cyanoferrat(II). Dieses fällt auch aus der blauen Tartratlösung auf Zusatz von $Na_2S_2O_4$ als weißer Niederschlag. A. KURTENACKER.

Neue Reaktionen von Nickel und Kobalt mit Eisencyanverbindungen und eine neue Bestimmungsmethode für Cyanoferrat(III) beschreibt M. KOHN[3]. Die Untersuchungen zeigten, daß Nickelcyanoferrat(II) in saurer Lösung durch Luftsauerstoff zu Nickelcyanoferrat(III) oxydiert wird, das Kobaltcyanoferrat(II) dagegen zu einer blauen Verbindung, die etwa dem Berliner Blau vergleichbar ist und die Formel $6\,Co_2[Fe^{II}(Cn)_6] \cdot Co_3[Fe^{III}(CN)]_2$ hat. Nickel- oder Kobaltcyanoferrat(III) setzt sich mit Kaliumcyanoferrat(II) quantitativ um nach der Gleichung: $2\,Me_3[Fe(CN)_6]_2 + 3\,K_4[Fe(CN)_6] = 4\,K_3[Fe(CN)_6] + 3\,Me_2[Fe(CN)_6]$. Auf dieser Reaktion beruht die $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Bestimmung in Nickel- oder Kobaltcyanoferrat(III). — *Ausführung.* Zur Aufschlämmung des Nickelferricyanids gibt man 10 ml einer 0,2 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung und 100 ml Wasser, wodurch sich das braune Nickeleisen(III)-cyanid in das grüne Nickeleisen(II)-cyanid umsetzt. Man filtriert, wäscht aus und titriert in der Lösung das freigesetzte Cyanoferrat(III)-Ion unter Zusatz von KJ und $ZnSO_4$ mit Natriumthiosulfatlösung nach E. MÜLLER und O. DIEFENTHÄLER[4]. — Bei der Bestimmung des Cyanoferrats(III) in Kobaltsalzen wird nach Zugabe von 10 ml der 0,2 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung mit einer Lösung von 10 g KCl in 65 ml Wasser verdünnt, der grüne Niederschlag nach der Filtration mit Kaliumchloridlösung gewaschen und dann das Filtrat wie oben weiterbehandelt.

Ebenso wie neben Nickel und Kobalt kann *Cyanoferrat(III)* nach M. KOHN[5] auch bei *Gegenwart von Kupfer, Silber, Cadmium oder Zink* jodometrisch bestimmt werden, wenn man diese Metalle vorher mit Kaliumcyanoferrat(II) in die schwer löslichen Ferrocyanide überführt. 0,1 m Lösungen von $CuSO_4$, $AgNO_3$, $CdCl_2$ und $ZnSO_4$ wurden mit einer 0,1 m Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ gemischt und dann mit einer 0,1 m Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ geschüttelt. Der meist schleimige Niederschlag wird durch konz. Lösungen von Na_2SO_4 (12 g in 50 ml Wasser) oder KCl (12 g in 30 ml Wasser) koaguliert, dann filtriert und mit 7%iger Na_2SO_4- oder 10%iger KCl-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 401—404 (1954). 536 West 113 Street, New York 25, N. Y. (USA).

[2] KOHN, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 34, 279 (1949); vgl. diese Z. **130**, 367, 429 (1949/50).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 317—324 (1953).

[4] Z. anorg. allg. Chem. **67**, 418 (1910).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 405—407 (1954).

Lösung gewaschen. Anschließend wird das nach Zugabe von Kaliumjodid ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung titriert. Bei Zink ist die Filtration nicht notwendig. Das Silberferricyanid kann auch mit KJ-Lösung quantitativ umgesetzt werden zu unlöslichem Silberjodid und löslichem Kaliumcyanoferrat(III), welches ohne vorherige Filtration von AgJ titriert werden kann. G. Denk.

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche.

Alkaloide. *Einen Versuch zur Indentifizierung von Alkaloiden auf Papierchromatogrammen auf Grund des Verhältnisses ihres R_f-Wertes zu dem des Mophins (M)* beschreiben G. Thomas und P. Roland[1]. Whatman-Papier Nr. 1 wird mit einer 0,2 m Lösung von KH_2PO_4 (nach Sörensen) getränkt, zwischen Filtrierpapier abgedrückt und an der Luft getrocknet. Das zu prüfende Alkaloidgemisch, dessen Komponenten in Mengen von 80—100 μg vorhanden sein sollen, wird nach Zusatz von M nach bekanntem Verfahren mit wassergesättigtem Butanol innerhalb 14—15 Std absteigend chromatographiert, das etwa 35 cm lange Chromatogramm wird getrocknet und die Alkaloide werden durch Besprühen mit Kaliumwismutjodidreagens nach R. Munier und M. Macheboeuf[2] in Form orangegelber Flecken (Narcein blau, Ergotamin nur im UV-Licht sichtbar) lokalisiert. Da die Flecke bald verblassen, werden sie sofort markiert. Das Verhältnis: Laufweg des Alkaloides X/Laufweg des M ist auf jedem Chromatogramm konstant und unabhängig von der Lage der Lösungsmittelfront. Ein Diagramm zeigt die Verhältniszahlen der wichtigsten Alkaloide.

Ein Analysenschema für den qualitativen Nachweis der wichtigsten Alkaloide und Glucoside entwickelten J. Dadlez, M. Kapczyńska und Z. Wójciak[3]. Sie behandeln je einen Tropfen der in Form ihrer Hydrochloride vorliegenden 1%igen Lösungen der Alkaloide mit folgenden Gruppenreagenzien: 1. konzentrierte Schwefelsäure, 2. konzentrierte Salpetersäure, 3. konz. H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$, 4. 5%ige $K_2Cr_2O_7$-Lösung und Chloroform, 5. wie 4. + 3%iges H_2O_2, 6. p-Dimethylaminobenzaldehyd in konz. H_2SO_4 und 7. 2%ige Natronlauge und 1%ige Kupfersulfatlösung. Die mit den einzelnen Reagenzien auftretenden Farbreaktionen sind in umfangreichen Tabellen zusammengestellt. K. Söllner.

Zur Bestimmung geringer Mengen Atropin (1—10 mg) empfehlen H. Bräuniger und H. W. Raudonat[4] die Reineckatmethode von H. Vogt[5]. Das Atropinreinekkat kann entweder titrimetrisch nach der Vorschrift von H. Vogt oder Schoorl[6] oder nach Lösen des Niederschlags in Aceton colorimetrisch bestimmt werden. Beide Verfahren haben etwa die gleiche Empfindlichkeit. H. Sperlich.

[1] Ann. pharmac. franç. **12**, 318—320 (1954). Minist. de la Santé publique et de la Famille, Brüssel.

[2] Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144 (1949); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952); **137**, 120 (1952/53).

[3] Bull. Soc. Sci. Poznań, Ser. C, **1954**, H. 4, 13—17.

[4] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 277—280 (1953). Univ. Rostock.

[5] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 1 (1951); vgl. diese Z. **134**, 398 (1951/52).

[6] Schoorl, N.: Pharmaz. Weekbl. **78**, 4 (1941).

Zur colorimetrischen Bestimmung von Morphin versetzt man nach E. Szabolcs[1] 4 ml Lösung mit 0,001—0,0045 g Salz mit 1 Tropfen 10%iger Salzsäure und 0,2 ml gesättigter $KH(JO_3)_2$-Lösung. Nach 10 sec fügt man 0,2 ml 10%ige Natronlauge zu und verdünnt nach 20 min auf genau 25 ml. Die Extinktion wird mit dem Pulfrich-Photometer unter Benutzung des Filters S 50 bei einer Schichtdicke von 3 cm gemessen. Die Extinktion einer Lösung von 1 mg salzsaurem Morphin in 25 ml beträgt 0,190. Eine Eichkurve ist erforderlich. *Apomorphin, Acetylsalicylsäure* und *Pyramidon* stören. In Gegenwart von Wismutsubnitrat filtriert man die wäßrige Lösung und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats. Zucker stört nicht.

H. Freytag.

Dem Reaktionsprodukt zwischen Morphium und Kaliumquecksilberjodid kommt nach L. Levi und Ch. G. Farmilo[2] die Formel: $[C_{17}H_{19}NO_3 \cdot H]\,[HgJ_3]$ zu, da die Stärke der Reaktion von der Verfügbarkeit von HgJ_3^- abhängig ist. Eine Veränderung des Gleichgewichts der Reaktion: $2\,K^+ + HgJ_4^{2-} \rightleftharpoons 2\,K^+ + J^- + HgJ_3^-$ tritt ein, wenn man das Verhältnis HgJ_2/KJ verändert. Bei seinem maximalen Wert von 98,6% können noch kleinste Mengen (1 μg) des Amins nachgewiesen werden. Unter geeigneten Bedingungen besteht der mikrokristalline Niederschlag aus charakteristischen Aggregaten feiner, langer Nadeln. Morphinhydrochlorid verbindet sich durch Austausch des Cl^- mit HgJ_3^-. Die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt in dem Maße ab, wie sich das Verhältnis HgJ_2/KJ verringert. Gegenüber der freien Base ist die Empfindlichkeit, bzw. die Dauer bis zum Erscheinen der Kristalle erhöht. An UV-Absorptionsspektren wurde gezeigt, daß bei der Bildung des Komplexes eine neue Verbindung entsteht. Es erfolgt auch keine Bindung des HgJ_2 an den Äthersauerstoff, sondern von HgJ_3^- an den Stickstoff des Amins. Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung des Komplexes keinen Niederschlag wie es HgJ_2 tut. HgJ_3^- bleibt undissoziiert. Der Komplex zeigt in wäßriger Lösung nur geringe Acidität, während er in acetonischer und alkoholischer Lösung beim Umsatz mit Lauge einen deutlichen Wendepunkt ergibt. Die physikochemischen Konstanten der Ultrarotabsorption, der X-Strahlenbeugung und der optischen Drehung von Morphin und Morphin-Quecksilberjodid zeigen bemerkenswerte Unterschiede.

A. Schleicher.

Die adsorptionschromatographische Methode zur Bestimmung des Morphins in Opium von E. Graf[3] wurde von R. Strohecker[4] nachgeprüft. Verf. stellte fest, daß das Grafsche Verfahren meist niedrigere Werte liefert als die Methoden von Mannich und Eder-Wäckerlin, da anscheinend bei der Extraktion der Nebenalkaloide mit Dichloräthylen auch etwas Morphin gelöst wird. Als weitere störende Faktoren nennt Verf. die Mitelution von sauren oder basischen Begleitstoffen und die schwierige Entfernung des Ammoniaks vor der Titration. Verf. empfiehlt sein eigenes Verfahren[5].

H. Sperlich.

---

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 67—70 (1953) [Ungarisch]. (mit dtsch. Zus.fass.). Staatl. Hygien. Institut, Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1040—1045 (1954). Dptm. Nation. Health, Welfare, Ottawa (Canada).

[3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **91**, 797 (1951).

[4] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1954**, 567—568. Univ Marburg.

[5] Böhme, H., u. R. Strohecker: Arzneimittelforsch. **3**, 236, 468 (1953); vgl. diese Z. **142**, 46, 448 (1954).